



Tendências tecnológicas na transformação de CO₂ em produtos químicos

Jocarla da Silva Rogerio

Monografia em Engenharia Química

Orientador

Professor Estevão Freire, D.Sc.

2021

TENDÊNCIAS TECNOLÓGICAS NA TRANSFORMAÇÃO DE CO₂ EM PRODUTOS QUÍMICOS

Jocarla da Silva Rogerio

Monografia em Engenharia Química submetida ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de bacharel em Engenharia de Química.

Aprovado por:

Eliana Mossé Alhadeff (EQ/UFRJ)

Maria José De Oliveira Cavalcanti Guimarães (EQ/UFRJ)

Orientado por:

Estevão Freire, D.Sc

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Outubro de 2021

Ficha Catalográfica

Rogério, Jocarla da Silva.

Tendências tecnológicas na conversão de CO₂ em produtos químicos / Jocarla da Silva Rogério. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2021.

ix, 95 p.; il.

(Monografia) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2021. Orientador: Professor Estevão Freire.

1. Estudo prospectivo. 2. Dióxido de Carbono. 3. Monografia. (Graduação - UFRJ/EQ). 4. Estevão Freire.

Aos meus pais Josephina e Carlos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelo dom da vida e por não me desamparar jamais.

Aos meus pais, pelo apoio e amor incondicionais, pelo investimento em minha formação profissional e por todo sacrifício que fizeram por mim.

À minha irmã Juliana por todo o amor e colo oferecido ao longo das últimas batalhas.

Ao meu esposo Antônio, por estar ao meu lado em todos os momentos.

Ao meu orientador, prof. Estêvão Freire, que elevou o significado da palavra orientador a outro patamar, com sua paciência, disponibilidade e profissionalismo.

Aos professores da Universidade Federal do Rio de Janeiro, do Colégio Cevip e do Colégio Alfa, por me ensinarem e contribuírem para minha formação.

Ao prof. Donato Aranda e toda a equipe do Greentec, em especial Cristiane Mesquita, pelas oportunidades e aprendizados durante a iniciação científica.

Aos amigos que fiz na Pam Membranas Ltda., da Petrobras e da Braskem pela amizade e experiência profissional adquiridas.

Aos professores do DEB pelos aprendizados ao longo dos anos de monitoria.

Às minhas amigas Priscila, Beatriz, Aline, Luciana, Luana, Juliana, Anna Paula e Ana Clara, por toda a torcida e apoio infundável.

Aos meus amigos Gabriel, Iuri e Leonardo, por compartilharem comigo de todas as alegrias e sofrimentos.

Aos amigos feitos ao longo da faculdade, pelo companheirismo e por tornarem os dias mais fáceis, especialmente Milena, Lucas e Kleby.

À minha amiga Aline Souza, pelo apoio e disponibilidade para trocar ideias sobre o trabalho.

Ao prof. Perlingeiro (*in memoriam*), por todo o carinho e apoio.

À prof. Andrea por fazer o possível e o impossível pelos alunos da Escola de Química.

Ao apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo e Biocombustíveis – ANP – e da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCTI, e em particular ao PRH 13, da Escola de Química - Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural.

Resumo da Monografia apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para conclusão do curso de Engenharia de Química.

TENDÊNCIAS TECNOLÓGICAS NA TRANSFORMAÇÃO DE CO₂ EM PRODUTOS QUÍMICOS

Jocarla da Silva Rogerio

Outubro, 2021

Orientador Responsável: Prof. Estevão Freire, D.Sc.

O cenário atual de emissões de CO₂ torna urgente a busca por alternativas que possibilitem o sequestro de carbono e que sejam competitivas. Neste contexto, a possibilidade de utilizar o CO₂ como matéria-prima para obtenção de produtos químicos vem se mostrando cada vez mais relevante. O objetivo deste trabalho foi identificar e analisar novas tecnologias que propõem a conversão do CO₂, substituindo matérias-primas tradicionais. Para isto, foi realizada uma prospecção tecnológica através de artigos e patentes. Inicialmente, em uma etapa pré-prospectiva, foram identificados tecnologias e produtos obtidos a partir de CO₂, bem como principais atores envolvidos. Em seguida, foi desenvolvida uma estratégia de busca e realizada a prospecção de artigos científicos na base de dados *Scopus*, analisando um total de 2.382 artigos. Finalmente, realizou-se uma análise do panorama mundial a curto e médio prazo, a partir de patentes na base *Patent Inspiration*, analisando um total de 813 patentes. O período de análise foi de 2016 a 2021. Foi possível verificar que Estados Unidos e China são os países que mais se destacam no depósito de patentes e a China se sobrepõe na produção de artigos científicos. Constatou-se que as patentes são depositadas principalmente por empresas do ramo de petróleo e universidades, enquanto os artigos científicos são produzidos, em sua maioria, por universidades e centros de pesquisa. As novas tecnologias se concentram em desenvolver novos processos para obtenção de produtos químicos, substituindo matérias-primas tradicionais por CO₂, com destaque para processos catalíticos.

Palavras-chave: CO₂; Dióxido de Carbono; CCSU; Prospecção Tecnológica.

Abstract of a Final Project presented to Escola de Química/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Chemical Engineer

TECHNOLOGICAL TRENDS IN CO₂ TRANSFORMATION INTO CHEMICAL PRODUCTS

Jocarla da Silva Rogerio

Outubro, 2021

Supervisor: Prof. Estevão Freire, D.Sc.

The current scenario regarding CO₂ emissions makes it urgent to search for alternatives which enable carbon sequestration that are competitive. In this context, the possibility of utilizing CO₂ as a raw material in order to obtain chemical products has become increasingly relevant. The objective of this work was to identify and analyze new technologies that propose the conversion of CO₂, replacing traditional raw materials. In order to do so, a technological prospection was conducted through articles and patents. Initially, at a pre-prospective stage, technologies and products obtained from CO₂ were identified, as well as the main actors involved. Next, a search strategy was developed and scientific articles were prospected using the *Scopus* database, analysing 2.382 articles. Finally, an analysis of the world panorama in the short and medium term was carried out, based on patents present in the *Patents Inspiration* base, analysing 813 patents. The time period analysed was 2017 to 2021. It was possible to verify that the United States and China are the countries that stand out the most in the filing of patents and that China leads in the production of scientific articles. It was found that patents are mainly filed by oil companies and universities, whereas scientific articles are mostly produced by universities and research centers. New technologies are focused on developing new processes for obtaining chemical products, replacing traditional raw materials with CO₂, with an emphasis on catalytic processes.

Key words: CO₂; Carbon Dioxide; CCSU; Technological Prospection.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	9
2	OBJETIVOS	11
3	REVISÃO DA LITERATURA	11
3.1	CENÁRIO ATUAL DE EMISSÕES DE CO ₂	12
3.2	FONTES DE CO ₂	17
3.3	PROPRIEDADES DO CO ₂	19
	• Propriedades Físicas	19
	• Propriedades Químicas	20
3.4	<i>CARBON CAPTURE AND STORAGE</i>	22
	• Definição	22
	• Processos de captura ou recuperação de CO ₂	23
	• Transporte	25
	• Armazenamento	26
3.4	APLICAÇÕES DO CO ₂ EM ATIVIDADES INDUSTRIAIS E SÍNTESES DE NOVOS PRODUTOS (CCSU)	27
3.4.1	Aplicações industriais do CO₂ sem transformação química	27
3.4.2	CCSU: CO₂ como matéria-prima para síntese de novos produtos	28
3.5	PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA	35
3.5.1	Prospecção tecnológica através de artigos e patentes	36
3.5.2	O processo de elaboração de um estudo prospectivo	38
4	METODOLOGIA	39
4.1	Etapa pré-prospectiva	39
4.2	Etapa prospectiva	40
4.2.1	Definição da estratégia	40
4.2.2	Busca orientada por artigos	40
4.2.3	Busca orientada por patentes	41
4.2.3	Organização dos resultados	41
4.2	Etapa pós-prospectiva	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1	Etapa pré-prospectiva	42
5.2	Etapa prospectiva	49
5.2.1	Definição da estratégia	49
5.2.2	Busca orientada por artigos	51
5.2.3	Busca orientada por patentes	74
5.2.4	Patentes concedidas	78
5.2.5	Patentes depositadas ainda não concedidas	86
5.2.6	Busca no INPI	94
5	CONCLUSÃO	96

Anexo 1 – Estratégia de busca inserida no Scopus.....	98
8 REFERÊNCIAS	100

1 INTRODUÇÃO

A concentração de CO₂ na atmosfera tem atingido níveis alarmantes devido à atividade industrial, queima de combustíveis fósseis, ação humana e degradação ambiental (ROSSER, 2008). Da era pré-industrial até os dias atuais esta concentração aumentou de 280 ppm (SOLOMON *et al.*, 2007) até 419,97 ppm em maio de 2021 (EARTH SYSTEM RESEARCH LABORATORY, 2018). A tendência é que esta concentração atmosférica aumente cada vez mais haja vista que a capacidade da biosfera de absorver o excesso de CO₂ é limitada. Além disso, as emissões deste gás tendem a se intensificar em médio prazo com o crescimento de economias emergentes como China e Índia, que devem estimular aumento na demanda por combustíveis a base de carbono ao menos até 2030, de acordo com estudos publicados pela International Energy Agency (2008). Este fato é preocupante, pois o CO₂ é um dos principais causadores do efeito estufa (GEE) e está diretamente ligado às mudanças climáticas.

O aumento nas emissões de GEE é a principal causa do aumento na temperatura terrestre, o que acarreta diversas consequências como elevação nos níveis do oceano e mudanças na estrutura climática mundial (SOLOMON *et al.*, 2007). A elevada concentração atmosférica de CO₂ tem impacto na economia mundial, pois as consequências do efeito estufa afetam a agricultura, causam inundações e outros desastres ambientais indiretos que geram diversos prejuízos. Ainda que medidas eficazes para controlar as emissões de CO₂ fossem colocadas em prática imediatamente, o tempo necessário para estabilizar os impactos causados pelo efeito estufa seria de alguns séculos (ARESTA, 2010). Neste contexto, torna-se urgente desenvolver estratégias que reduzam a concentração de CO₂ em paralelo a medidas de controle das emissões.

Desde o final da década de 1980, as mudanças nas estruturas socioeconômicas pressionaram lideranças mundiais a entrar em acordo a respeito do controle da emissão de gases poluentes. Uma sequência de eventos levou a acordos entre nações para estabilização da concentração de gases do efeito estufa até que, no Protocolo de Quioto, assinado no Japão, em 1997, foram estabelecidos limites obrigatórios de emissões de gases causadores do efeito estufa (UNITED NATIONS CLIMATE CHANGE, 2018). Desde então os signatários do acordo tornaram suas legislações mais rígidas em relação às emissões. Este fato, somado às pressões políticas e populares bem como a preocupação

ambiental por parte da sociedade como um todo, aumentou o interesse no desenvolvimento de processos de reutilização de CO₂ e tecnologias para aprisioná-lo de forma a reduzir a sua concentração na atmosfera.

A possibilidade de se capturar, comprimir, transportar e armazenar o CO₂, também denominada CCS (*Carbon Capture and Storage*) surge então como uma oportunidade. Esta alternativa inclui a estocagem do CO₂ em reservatórios geológicos subterrâneos e pode contribuir de forma significativa para se reduzir seu teor na atmosfera. Entretanto, tal opção apresenta um custo elevado, o que pode ser compensado se o CO₂ capturado for direcionado para alguma atividade industrial. Esta nova alternativa é conhecida como CCU (*Carbon Capture and Utilisation*) ou, combinando as duas alternativas, CCSU (*Carbon Capture Storage and Utilisation*) (CO₂CHEM, 2012).

O CO₂ já é amplamente utilizado em diversas aplicações conhecidas, tais como: recuperação avançada de petróleo (EOR), como fluido para extração supercrítica, produção de bebidas gasosas, proteção de alimentos durante empacotamento e armazenamento, entre outras atividades industriais já estabelecidas (HÄRING, 2008). A abordagem CCSU abre um novo caminho para reutilizar o CO₂ na síntese de novos produtos químicos de alto valor agregado, pois a utilização do CO₂ como matéria-prima mostra-se atraente devido sua farta disponibilidade e seu baixo custo. Além disso, é de interesse geral que sejam encontradas possíveis soluções para as emissões de CO₂ na atmosfera, gerando receita e reduzindo o impacto ambiental causado por estas emissões de forma direta, consumindo CO₂ ou de forma indireta, evitando novas emissões (ZIMMERMANN; KANT, 2015).

Por outro lado, a baixa reatividade de uma molécula altamente estável como o CO₂ faz com que a demanda energética para romper suas ligações seja muito elevada (HÄRING, 2008). O transporte é um fator restritivo a sua utilização em locais distantes de sua fonte e a necessidade de concentração e purificação também são fatores que elevam o custo das tecnologias de CCSU. Há, portanto, a necessidade de buscar soluções que tornem o uso de CO₂ como matéria-prima um processo sustentável e vantajoso economicamente.

O desenvolvimento de novas tecnologias para a transformação de CO₂ demanda investimento em capital financeiro e humano e, para determinar que a alocação de recursos neste campo seja eficiente, é necessário entender o contexto atual bem como avaliar as tendências científicas. Portanto, para o avanço neste setor, é importante a realização de um estudo de prospecção tecnológica, que tem por objetivo antecipar e

entender a direção, as características e os efeitos de mudanças tecnológicas (FIRAT; WOON; MADNICK, 2008).

Os estudos prospectivos possibilitam a identificação de oportunidades e necessidades prioritárias de investimento (SANTOS *et al.*, 2004), sendo fundamentais para a elaboração de estratégias que potencializem os benefícios e minimizem os prejuízos em condições futuras. A avaliação prospectiva pode ser conduzida através de uma metodologia ou da combinação de várias das metodologias existentes, destacando-se a análise de artigos e patentes.

Diante do exposto, o presente trabalho busca explorar as alternativas existentes e as tendências futuras para a transformação de CO₂ em produtos químicos. Através de uma análise prospectiva em bases de dados de artigos e patentes pretende-se identificar cenários de curto de médio prazo para as alternativas estudadas.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

O presente estudo tem como objetivo geral realizar uma análise prospectiva de tendências tecnológicas para transformação de CO₂ em produtos químicos a partir de mapeamento de artigos técnico-científicos e documentos de patentes.

2.2 Específicos

Os objetivos específicos do presente estudo são:

1. Mapear e analisar as rotas de síntese de produtos químicos a partir de CO₂ que se destacam no cenário atual;
2. Identificar os principais detentores de tecnologia no uso de CO₂ como matéria-prima;
3. Identificar e analisar as tendências tecnológicas da transformação do CO₂ para agregação de valor em produtos químicos.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 CENÁRIO ATUAL DE EMISSÕES DE CO₂

O dióxido de carbono está presente de forma natural no meio ambiente e faz parte do ciclo do carbono, que ocorre através dos principais reservatórios de carbono na Terra. Conforme ilustrado na Figura 1, o ciclo do carbono acontece por meio de processos como respiração, fotossíntese, decomposição e atividade humana (MADIGAN *et al.*, 2016).

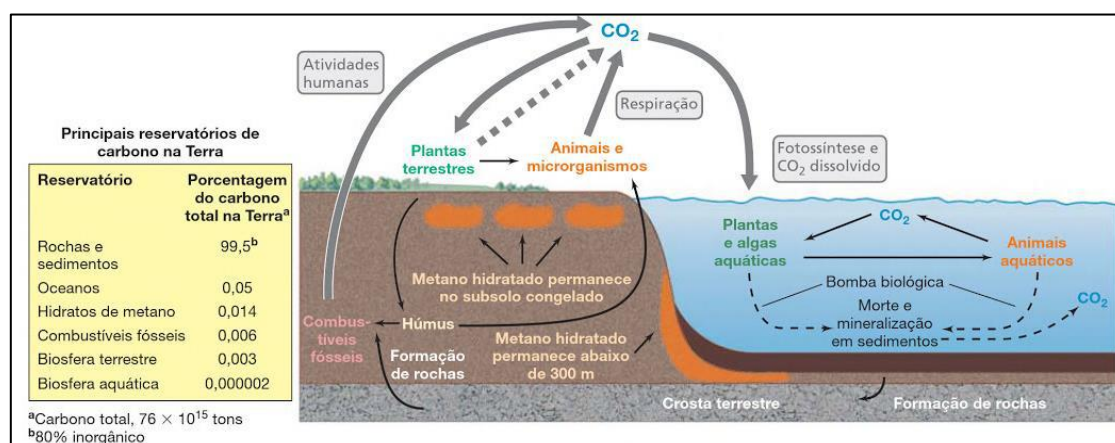


Figura 1 - O ciclo do carbono.

Fonte: MADIGAN *et al.*, 2016.

Pode ser observado na Figura 1 que o maior reservatório de carbono está contido em rochas e sedimentos, compreendendo cerca de 99,5% do total presente no planeta. Porém, a transferência natural de carbono nesta camada geológica é consideravelmente longa, enquanto a forma de transferência mais rápida ocorre pela via atmosférica, de acordo com MADIGAN *et al.* (2016). Logo, pode-se considerar que o ciclo de carbono se baseia na transferência de CO₂.

O dióxido de carbono compõe cerca de 0,035% dos gases presentes na atmosfera (KARGARI; RAVANCHI, 2012), de onde é removido principalmente através da fotossíntese, retornando por meio da respiração e decomposição dos seres vivos. No entanto, a atividade humana é responsável pela emissão de cerca de 30 bilhões de toneladas de CO₂ por ano, de acordo com dados publicados por Kargari e Ravanchi (2012). Esta alta emissão é causada, principalmente, pela forma de produção de energia na sociedade atual, muito dependente da queima de combustíveis fósseis como carvão, petróleo e gás natural, que contêm alto teor de carbono e liberam CO₂ após sua combustão.

Apesar de sua baixa concentração na atmosfera, o CO₂ é essencial para que processos naturais como a fotossíntese e o efeito estufa garantam o equilíbrio da biosfera. No caso do efeito estufa, trata-se de um processo natural que é responsável pela absorção dos raios solares e manutenção da temperatura atmosférica, permitindo a existência de vida no planeta (KARGARI; RAVANCHI, 2012). Entretanto, quando ocorre o aumento da concentração atmosférica dos chamados gases de efeito estufa (GEE), observa-se uma alteração na quantidade de energia térmica que é armazenada na atmosfera terrestre. Como resultado, tem-se o aumento da temperatura atmosférica, desencadeando o aquecimento global.

Como consequência direta do aquecimento no planeta, observam-se alterações na estrutura climática mundial e elevação do nível dos oceanos. Tais mudanças causam impactos negativos na economia mundial e a vida humana, pois afetam a agricultura e provocam diversos desastres ambientais (SOLOMON *et al.*, 2007). Embora a preocupação com os efeitos do aquecimento global seja algo recente na história mundial, o aumento na concentração atmosférica de CO₂ e na temperatura global é algo que vem sendo associado ao desenvolvimento industrial, cujos avanços tecnológicos que levaram a matriz energética mundial a se basear principalmente em combustíveis fósseis (ARESTA, 2010).

Na Figura 2 é possível avaliar as evoluções temporais da temperatura global e da concentração de CO₂ na atmosfera desde 1850 até 2010. Pode se observar que o aumento na temperatura acompanhou a elevação na concentração de CO₂ e que ambos crescem de modo exponencial. Dados mais recentes mostram que a concentração atmosférica de CO₂ atingiu 409 ppm em junho de 2018 (EARTH SYSTEM RESEARCH LABORATORY, 2018).

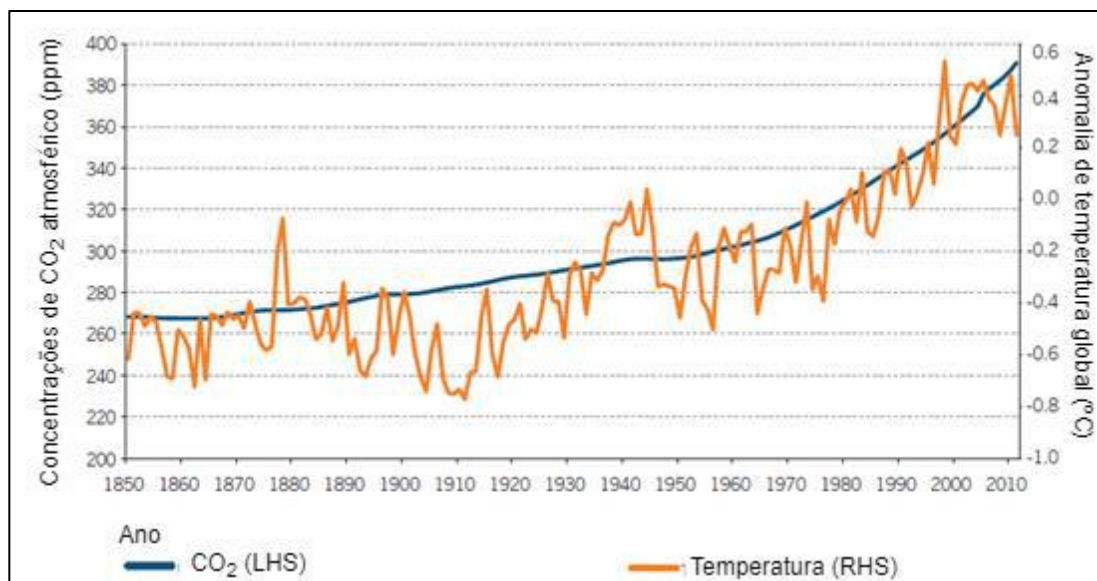


Figura 2 - Variação da temperatura global e da concentração atmosférica de CO₂ de 1850 a 2010.

Fonte: Global CCS Institute (adaptado), 2011.

Aresta (2010) mostrou, com dados do Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), que, de fato, variações na temperatura têm sido observadas por milhares de anos na Terra, mas o que refuta a ideia de que está se vivenciando apenas um momento cíclico é a taxa de aumento da temperatura nos últimos anos.

No período analisado na Figura 2, a concentração de CO₂ subiu cerca de 40% e a variação entre os anos 2000-2009 foi em torno de 2,0 ppm/ano, enquanto 40 anos antes o aumento era de 0,9 ppm/ano. Na era pré-industrial, a concentração era de 280 ppm (SOLOMON *et al.*, 2007). Com a análise global dos dados, pode se inferir que acontecimentos ligados a atividade humana, intensificação da atividade industrial, o aumento populacional e o uso de combustíveis fósseis foram determinantes para o cenário atual. Além disso, atualmente, o que se encontra é um estado de degradação ambiental nunca antes observado, o que limita a capacidade da biosfera de absorver este excesso de CO₂, tornando o cenário ainda mais preocupante e confirmando que o momento não se trata de uma variação que possa ser revertida de forma natural sem causar impactos na vida da Terra.

Dados da Agência Internacional de Energia (IEA, 2015) mostram que a produção de energia está associada a geração de cerca de 70% das emissões de GEE. Destes gases gerados, 90% corresponde ao CO₂, conforme ilustrado na Figura 3. Estes dados indicam que combustíveis fósseis são o maior gerador de CO₂ atualmente, haja vista que formam

a base da matriz energética mundial, como pode ser observado na Figura 4, que mostra o consumo de energia por combustível nos últimos anos.

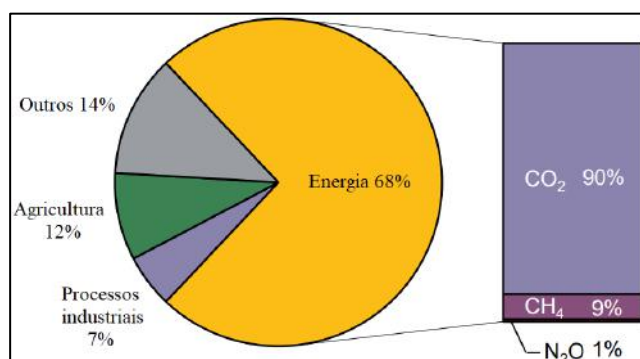


Figura 3 – Participação por atividade na emissão de GEE em 2014.

Fonte: IEA (adaptado), 2017.

De acordo com a tendência do gráfico apresentado na Figura 4, observa-se crescimento no consumo de petróleo, que se mantém como contribuinte majoritário na geração de energia e, conseqüentemente, na produção de CO₂. O gráfico indica ainda que eletricidade e biocombustíveis, embora se apresentem em crescimento e com potencial para competição com as fontes tradicionais, não devem superar o petróleo em consumo a médio prazo.

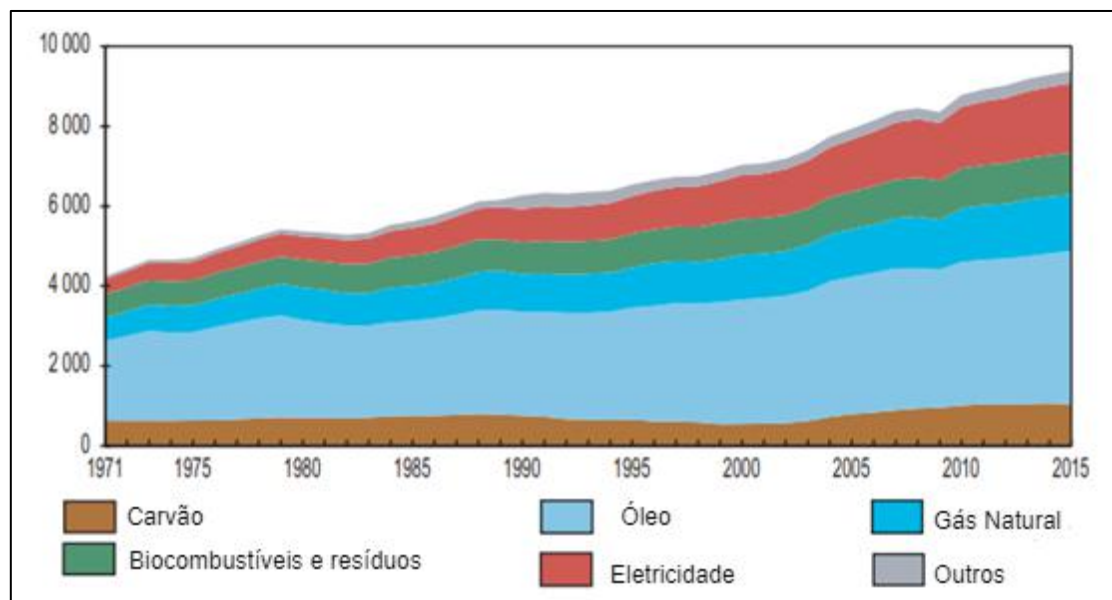


Figura 4 – Consumo mundial final de energia por combustível de 1971 a 2015 em milhões de toneladas equivalente.

Fonte: IEA (adaptado), 2017.

O aumento do consumo de petróleo nos próximos anos e o fato que os substitutos renováveis ainda vão demorar algum tempo para superar os derivados petroquímicos indica que as emissões de CO₂ deverão continuar a uma taxa de crescimento ainda maior. Com isso, tendem a se intensificar as consequências associadas ao acúmulo de CO₂, trazendo ainda mais prejuízos para sociedade como um todo.

O alerta emitido pela comunidade científica, somado aos prejuízos causados pelos desastres ambientais, aumentaram a consciência da sociedade a respeito das mudanças climáticas. Dessa forma, estabeleceu-se uma conjuntura onde lideranças mundiais foram pressionadas a tornar suas legislações mais rígidas a respeito da emissão de gases poluentes.

Em 1997, foi assinado o Protocolo de Quioto, onde foram estabelecidos limites para as emissões de GEE (UNITED NATIONS CLIMATE CHANGE, 2018). Mais recentemente, em 2015, com a assinatura do Acordo de Paris, um novo compromisso foi assumido pelos seus signatários de reduzir as emissões e manter a temperatura média global em 1,5°C acima dos valores pré-industriais (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2018).

Embora observa-se cada vez maior engajamento político em torno das mudanças climáticas, lideranças como os Estados Unidos, ao longo do governo Trump, seguiram o caminho oposto, negando a ocorrência do aquecimento global (HOLDEN, 2018), e retirando sua participação do Acordo de Paris em 2019 (SANCHES, 2019). Embora tenham retornado ao Acordo em 2021 (U.S. MISSION BRAZIL, 2021), este fato abre um precedente preocupante por se tratar de uma nação que tem alto poder de influência sobre o cenário político mundial além de ser o segundo maior emissor de CO₂ (KARGARI; RAVANCHI, 2012).

Ainda que medidas para a redução das emissões fossem colocadas em prática imediatamente, o meio ambiente levaria alguns séculos para atingir o equilíbrio novamente (ARESTA, 2010). Portanto, é de grande interesse que sejam desenvolvidos e ampliados processos que possibilitem a reutilização de CO₂ e tecnologias que possam aprisioná-lo de forma a reduzir sua concentração na atmosfera.

De acordo com a Agência Internacional de Energia (IEA) a iniciativa de captura e armazenamento de carbono - *Carbon Capture and Storage (CCS)* apresenta-se como o terceiro maior potencial de contribuição na redução das emissões de CO₂ até 2050 (IEA, 2013). Diante deste contexto, tornam-se necessários estudos que investiguem as

possibilidades de reutilização e de transformação do CO₂ bem como o panorama de fontes de emissão.

3.2 FONTES DE CO₂

Para que as medidas de redução do CO₂ atmosférico sejam mais eficazes, é preciso conhecer as fontes de CO₂ existentes, bem como a participação de cada uma delas no total de emissões. Dessa forma, governos e empresas poderão estabelecer planos de ação direcionados e identificar oportunidades para captura, armazenamento e uso do CO₂.

De acordo com Song (2002) as fontes de CO₂ podem ser classificadas em naturais e artificiais ou antropogênicas. As fontes artificiais são divididas em móveis e estacionárias. Além disso, as fontes de CO₂ podem ser caracterizadas com diferentes graus de pureza, dependendo de sua origem (ARESTA, 2010). O grau de pureza da fonte de CO₂ afeta diretamente o número de etapas necessárias para sua purificação e seu custo de recuperação.

São consideradas fontes naturais as que independem da ação humana, a respiração dos animais (incluindo seres humanos), decomposição de seres vivos, emissões do solo e bacias sedimentares, vulcões e movimentos de placas tectônicas (SONG, 2002). Dentre estas fontes, a mais significativa é a vulcânica, embora as emissões antropogênicas superem a vulcânica em 60 vezes (SCOTT; LINDSEY, 2016).

De acordo com Scott e Lindsey (2016), o CO₂ emitido por atividade vulcânica pode ser lançado na atmosfera através de fissuras no solo mesmo que o vulcão não esteja em erupção. A outra forma, mais significativa, é a emissão que ocorre durante erupções, quando, por algumas horas, torna-se comparável às emissões antropogênicas.

As chamadas fontes artificiais compreendem as emissões produzidas por atividade humana através de fontes móveis ou estacionárias, excluindo as fontes naturais (SONG, 2002). Conforme visto anteriormente, as fontes artificiais são responsáveis majoritárias pelas emissões de CO₂ devido à grande dependência de combustíveis fósseis para geração de energia.

Na Figura 5, é possível comparar dados de emissões de fontes vulcânicas e emissões a partir de fontes fósseis. Pode ser observado que mesmo a fonte natural mais significativa não é comparável em escala às fontes artificiais. Outro ponto que chama a atenção é que, em média, as atividades vulcânicas se mantiveram constantes no período analisado, ao contrário das emissões fósseis que aumentaram de forma exponencial.

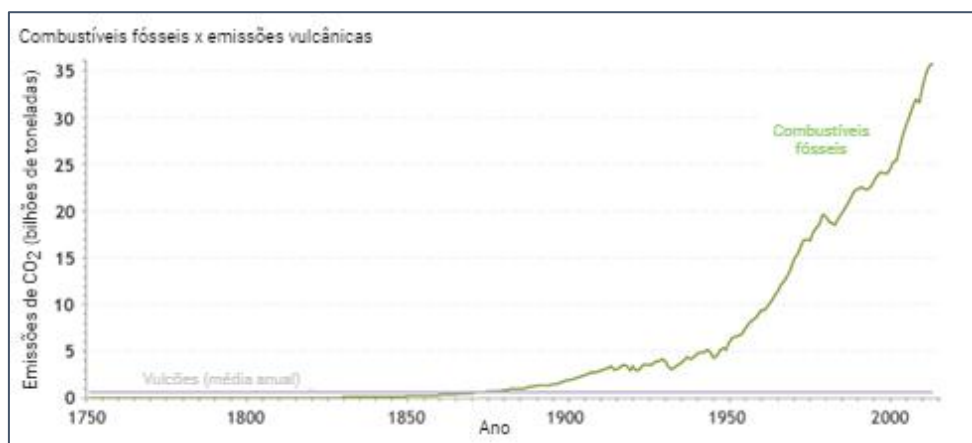


Figura 5: Emissões de CO₂ a partir de atividade vulcânica e uso de combustíveis fósseis.

Fonte: Adaptado de NOAA *apud* Scott e Lindsey (2016)

As fontes artificiais móveis compreendem basicamente os meios de transporte que utilizam combustíveis de origem fóssil como: carros, motocicletas, caminhões, ônibus, trens, embarcações navais e aviões (SONG, 2002). O grupo das fontes móveis é responsável pelo segundo maior percentual de emissões de CO₂, como pode ser observado na Figura 6, seguido da geração de eletricidade e calor.

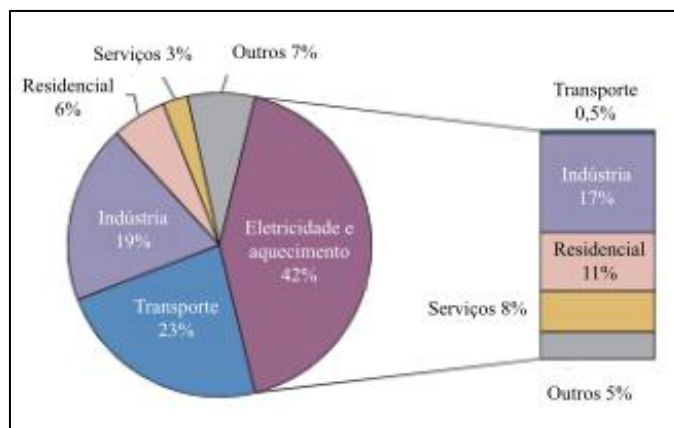


Figura 6 – Distribuição mundial das emissões de CO₂ por setor em 2013.

Fonte: IEA (adaptado), 2015.

São consideradas fontes estacionárias as fontes artificiais fixas, tais como unidades geradoras de energia a partir de combustíveis fósseis, indústrias em geral e prédios comerciais e residenciais (SONG, 2002). Estas fontes representam a parte majoritária de emissões de CO₂, como descrito na Figura 6, pois inclui o setor industrial, residencial e geração de eletricidade e calor.

As fontes estacionárias apresentam-se com maior possibilidade para captura de CO₂ pela quantidade de CO₂ produzido e por se tratar de fontes imóveis, facilitando o processo de captura e armazenamento. Embora os processos de geração de energia liderem as emissões de CO₂, outras fontes artificiais estacionárias com alto potencial de captura encontram-se nas refinarias de petróleo e na produção de cimento, de aço e de produtos químicos em geral (KARGARI; RAVANCHI, 2012).

Na produção de cimento, o efluente gasoso pode conter até 33% de CO₂ em volume, sendo metade proveniente do uso de combustíveis e o restante dos processos de calcinação. Em usinas siderúrgicas, o teor de CO₂ no efluente gerado contém cerca de 20% em volume. Nestas indústrias a geração de CO₂ ocorre basicamente nos fornos, enquanto nas refinarias de petróleo acontece na purificação do gás natural e na produção de hidrogênio. Em todos os casos, também há emissão de CO₂ devido à produção de energia (KARGARI; RAVANCHI, 2012).

3.3 PROPRIEDADES DO CO₂

Antes de se proceder a manipulação de uma substância é necessário o conhecimento de suas características para que se entenda quais as medidas de segurança exigidas bem como as condições necessárias para seu uso, com ou sem reação química. Neste sentido, é imprescindível o estudo das propriedades físico-químicas do CO₂ para que sejam tomadas decisões conscientes a respeito de seu manuseio e utilização.

- Propriedades Físicas

O dióxido de carbono (CO₂) também é conhecido pelos nomes gás carbônico, anidrido ácido carbônico e ácido carbônico. Sob condições normais de temperatura e pressão (CNTP: 0°C, 1atm), o CO₂ é um gás incolor e inodoro, presente na atmosfera naturalmente (HÄRING, 2008). Na Tabela 1, estão reunidas algumas propriedades físicas do CO₂ em seu estado gasoso, incluindo sua densidade, maior que a do ar (1,293 kgm⁻³).

Tabela 1: Propriedades físicas do CO₂ no estado gasoso

Massa molar	44,011 kg kmol ⁻¹
Densidade	1,977 kgm ⁻³
Capacidade calorífica (25°C)	37,13 Jmol ⁻¹ K ⁻¹
Condutividade Térmica (25°C, 1 bar)	1,64 Wcm ⁻¹ K ⁻¹
Viscosidade (gás, 20°C)	20,3 . 10 ⁶ Pa.s

Fonte: PERRY; GREEN; MALONEY, adaptado, 1997.

O CO₂ é liquefeito facilmente e seus pontos de fusão e de evaporação, respectivamente, são -56,6°C (a 5,2 atm) e -78,5°C (PERRY, 1997). Em seu estado líquido, o CO₂ só pode ser utilizado em pressões acima de 5,2 bar, sendo exigidas altas pressões e baixas temperaturas em seu manuseio. No estado sólido, o dióxido de carbono é conhecido como “gelo seco”, com uma densidade entre 1300 e 1500 kgm⁻³, maior que a da água (1000 kgm⁻³). O gelo seco sublima a pressão atmosférica, o que torna interessante seu uso em algumas aplicações, como fluido para refrigeração, por exemplo. A partir de 32°C e 74 bar é atingida a condição supercrítica, tornando o CO₂ apropriado para aplicações como agente de limpeza e como solvente (HÄRING, 2008).

O transporte e armazenamento de elevadas quantidades de CO₂ pode ser bastante custoso devido os cuidados necessários quanto a segurança para o estado gasoso e a necessidade de condições especiais para o caso do estado líquido. É imprescindível o uso de equipamentos de proteção individual (EPI) como luvas e óculos de proteção no manuseio de CO₂ líquido ou gelo seco.

CO₂ no estado gasoso está presente no sistema respiratório humano, com uma concentração de 4 a 4,5% em volume no ar exalado. Entretanto, é tóxico em concentrações acima de 10%, levando a inconsciência e até a morte (HÄRING, 2008). Por ser mais denso que o ar, deve ser observado que o dióxido de carbono se espalha em altitudes baixas em caso de vazamento, concentrando-se em cavidades e ambientes fechados.

- **Propriedades Químicas**

O dióxido de carbono, cuja estrutura está representada na figura 7, é uma molécula linear e apolar em seu estado fundamental, formada por duas ligações polares entre carbono e oxigênio (ARESTA¹, 2006). Sua molécula se degrada em monóxido de carbono (CO) e oxigênio (O₂) em temperaturas elevadas (cerca de 2367°C para a concentração de

20%), com uma demanda energética de aproximadamente $238\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Para a dissociação do CO_2 em carbono (C) e O_2 , temperaturas ainda mais altas são exigidas e a demanda energética salta para cerca de $394\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (HÄRING, 2008).

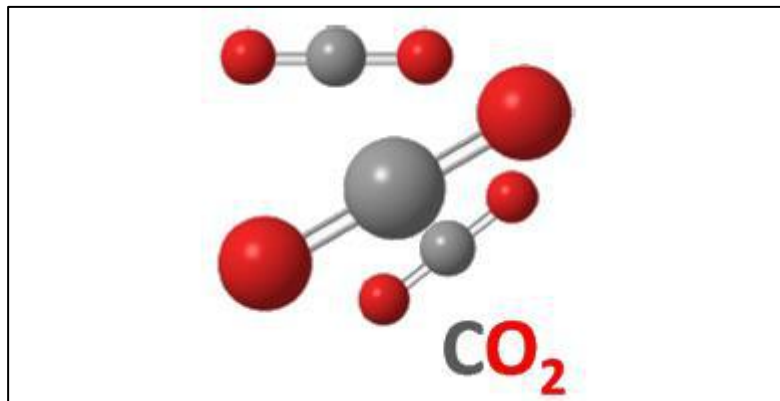


Figura 7: Estrutura molecular do dióxido de carbono em 3D.

Fonte: MÜLLER; LEITNER, 2015.

Estes dados, aliados ao fato de sua molécula não possuir elétrons livres de ligações, explicam o porquê de o CO_2 apresentar alta estabilidade em sua molécula. Portanto, o CO_2 é considerado um agente oxidante fraco, que, para se degradar em CO e O_2 , exige altas temperaturas e a presença de um agente redutor mais potente, por exemplo, hidrogênio (H_2), magnésio (Mg), sódio (Na) e potássio (K). Devido a tais características o CO_2 apresenta as mesmas propriedades que o gás nitrogênio em processos de purga e inertização (HÄRING, 2008).

Na combustão de compostos formados por carbono e hidrogênio, os produtos finais são CO_2 e água, visto que, o CO_2 é uma das moléculas mais estáveis termodinamicamente. Por ser considerado inerte em relação ao O_2 , o gás carbônico é um regulador ou supressor de combustão (ARESTA, 2006).

Embora a molécula não apresente alta reatividade, o CO_2 pode ser utilizado como reagente desde que seja fornecida a energia necessária para romper suas ligações. Existem também diversas possibilidades para que ocorram reações a temperatura ambiente, ou até menores. Para tal, basta que a molécula a reagir com o CO_2 forneça energia suficiente para que o rompimento das ligações ocorra. Este é o caso de reações entre CO_2 e hidróxidos, aminas e olefinas (ARESTA, 2006).

Outra forma, muito usada em indústrias, para contornar a baixa reatividade do CO_2 é o uso de catalisadores, que reduzem a energia de ativação necessária para promover

a reação. Um exemplo de reação que ocorre naturalmente é a fotossíntese realizada por plantas e algas, onde CO₂ é convertido em açúcares com a energia fornecida pela luz solar (DODGE, 2014).

Conhecendo-se as propriedades do CO₂, é possível elaborar estratégias personalizadas para seu manuseio de acordo com sua fonte e localização. Dessa forma, podem ser definidos os métodos que apresentam melhor custo-benefício para a captura, concentração, purificação, transporte, armazenamento, reuso e transformação do CO₂.

3.4 CARBON CAPTURE AND STORAGE

- Definição

As medidas para reduzir a concentração de CO₂ na atmosfera dividem-se basicamente em 3 vertentes, que devem co-existir: redução no consumo de energia e seu uso eficiente, redução do uso de combustíveis fósseis com sua substituição gradativa por fontes renováveis e intensificação do sequestro de CO₂ (KARGARI; RAVANCHI, 2012).

Reduzir o consumo de energia, bem como aumentar a eficiência na sua produção e uso, são ações imprescindíveis e economicamente benéficas, porém não eliminam as fontes de CO₂, visto que não atuam sobre a matriz energética. A substituição dos combustíveis tradicionais por energia limpa é uma ação que visa reduzir as fontes emissoras de CO₂, entretanto, trata-se de uma estratégia de longo prazo enquanto a necessidade de redução nas emissões é imediata (IPCC, 2005).

O sequestro de CO₂ compreende a captura, armazenamento e, opcionalmente, o uso do CO₂, que seria lançado para a atmosfera ou permaneceria na mesma. Este sequestro pode ocorrer de forma natural ou indireta, promovido pela fotossíntese de espécies vegetais. O estímulo do sequestro natural é possível através de ações como redução no desmatamento e preservação ambiental. Tais ações são primordiais, porém de longo prazo. Neste sentido, o sequestro artificial, ou direto, de CO₂ é uma alternativa com grande capacidade de implementação a curto prazo e que age sobre as fontes de CO₂ já existentes, sem exigir grandes transformações socioeconômicas ou institucionais (IPCC, 2005).

O sequestro direto de CO₂ é chamado de CCS, ou *Carbon Capture and Storage*, cuja definição engloba toda tecnologia que se propõe a reduzir a concentração atmosférica de CO₂ emitido a partir do uso de combustíveis fósseis em indústrias (Global CCS Institute, 2011). A definição do IPCC é mais abrangente e descreve CCS como uma

abordagem que envolve a captura de CO₂ gerado por qualquer processo industrial, seguido pelo seu armazenamento seguro isolado da atmosfera por longos períodos de tempo (IPCC, 2005).

O relatório *The Global Status of CCS* (2011) determina que o conceito de CCS engloba as atividades de captura, transporte e armazenamento de CO₂ em condições específicas pré-definidas. Tal conceito define que a captura ocorrerá em sítios industriais em larga escala que produzem CO₂ como efluente gasoso. Em seguida, deve ser realizado o transporte do CO₂ capturado onde será efetuado seu armazenamento. Finalmente, o conceito de CCS determina que deve ocorrer a injeção de CO₂ em sítios geológicos subterrâneos onde será armazenado de forma segura e permanente. Esta cadeia de CCS está representada de forma resumida na Figura 8.

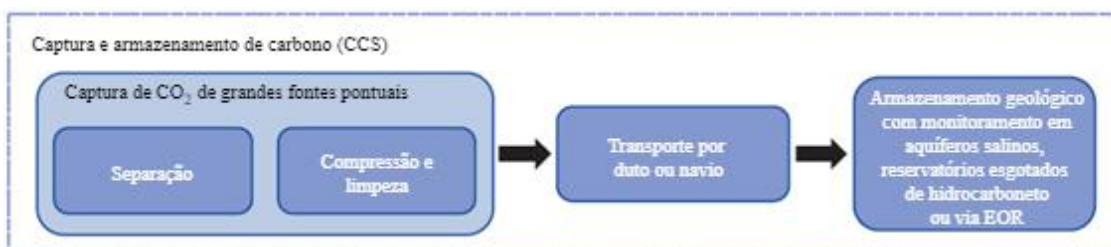


Figura 8 – Diagrama de blocos representando a cadeia CCS.

Fonte: IEA (adaptado), 2013.

- Processos de captura ou recuperação de CO₂

Capturar CO₂ de uma corrente gasosa que seria lançada diretamente na atmosfera, tratar essa corrente e a comprimir até que seja possível transportá-la representa o maior custo de toda a cadeia de CCS (Global CCS Institute, 2011). Deve ser ressaltado, portanto, que a abordagem CCS é recomendada para fontes estacionárias de grande porte, como é o caso de estações geradoras de energia, refinarias, indústrias de cimento, metalúrgicas, dentre outros. O alto custo do processo de captura inviabiliza, atualmente, o sequestro de CO₂ emitido em fontes móveis de pequeno porte, que são mais dispersas, como é o caso das emissões por meios de transporte (IPCC, 2005).

A grande diversidade de fontes de CO₂ inviabiliza a adoção de um processo único para sua captura universal que seja compatível com todas as situações. Por esse motivo, existe também uma variedade de processos de captura de CO₂ compatíveis com diferentes indústrias (CUÉLLAR-FRANCA; AZAPAGIC, 2015).

O processo escolhido para a captura do CO₂ depende basicamente da forma em que ele é produzido na planta. Em plantas de geração de energia, por exemplo, CO₂ é produto da queima de combustível e está presente na corrente de gases que sai da unidade de combustão. Neste caso, é necessária a adoção de uma etapa adicional para separação do CO₂ dos outros gases que a corrente contém. Em outros processos, a separação de CO₂ já é parte do procedimento original. Em ambos os casos, é dada como certa a necessidade de processos para purificação do CO₂, onde são removidos outros compostos indesejados (IEA, 2013).

Conforme definido pelo IPCC em seu relatório de 2005, os processos de captura podem ser classificados como pré-conversão, pós-conversão e via queima de combustíveis, podendo haver a combinação de dois ou mais processos. No caso da captura pós-conversão o CO₂ é separado do efluente gasoso depois da conversão da fonte de carbono em CO₂. Por exemplo, após a queima de combustíveis fósseis ou após a digestão de lodo ativado, em tratamento de esgoto. Esta classificação também é chamada de captura pós-combustão (IEA, 2013).

Métodos de captura pós-conversão incluem processos adicionais de concentração e purificação de CO₂ como absorção em solventes, adsorção em partículas sólidas, separação via membranas, separação criogênica em processos de mudança brusca de pressão (PSA) (HÄRING, 2008). Destes processos, o mais comum é absorção em torres utilizando monoetanolamina (MEA), porém, este método torna-se inviável em algumas indústrias, pois a recuperação do MEA tem um custo elevado (CUÉLLAR-FRANCA; AZAPAGIC, 2015).

O método de captura pré-conversão ocorre quando o CO₂ é gerado como co-produto de uma reação intermediária. Por exemplo, em plantas de produção de amônia, CO₂ é um co-produto formado junto com o H₂ e deve ser removido antes da síntese da amônia. Neste caso, utiliza-se uma torre de absorção com MEA para retirada do CO₂ (IPCC, 2005). Da mesma forma que no caso da pós conversão, o custo da recuperação de solventes caros como MEA pode inviabilizar este processo de recuperação. O processo de pré-conversão também é chamado de processo pré-combustão. Os processos de pré-conversão englobam duas situações, a separação inerente, quando se é obrigatório separar o CO₂ e captura via gás de síntese, quando o CO₂ é separado de uma mistura contendo CO₂, CO e H₂ que é gerada a partir de combustíveis fósseis ou biomassa (IEA, 2013).

O terceiro e último método de recuperação do CO₂ é a captura via oxidação (oxy-fuel) que consiste apenas de processos em que oxigênio puro é usado na queima de

combustível, produzindo uma corrente gasosa com alta concentração de CO₂ e pequenas quantidades de N₂, NO e NO₂. A vantagem deste método é que não é necessária a utilização de processos caros como absorção com MEA para concentração do CO₂. Entretanto, O₂ puro também é um produto caro cuja produção é realizada a partir de sua separação do ar, um processo realizado em altas pressões e mais complexo do que o processo de pós conversão (CUÉLLAR-FRANCA; AZAPAGIC, 2015).

Na figura a seguir estão resumidas as cadeias CCS para cada processo de captura de CO₂ definido neste capítulo.

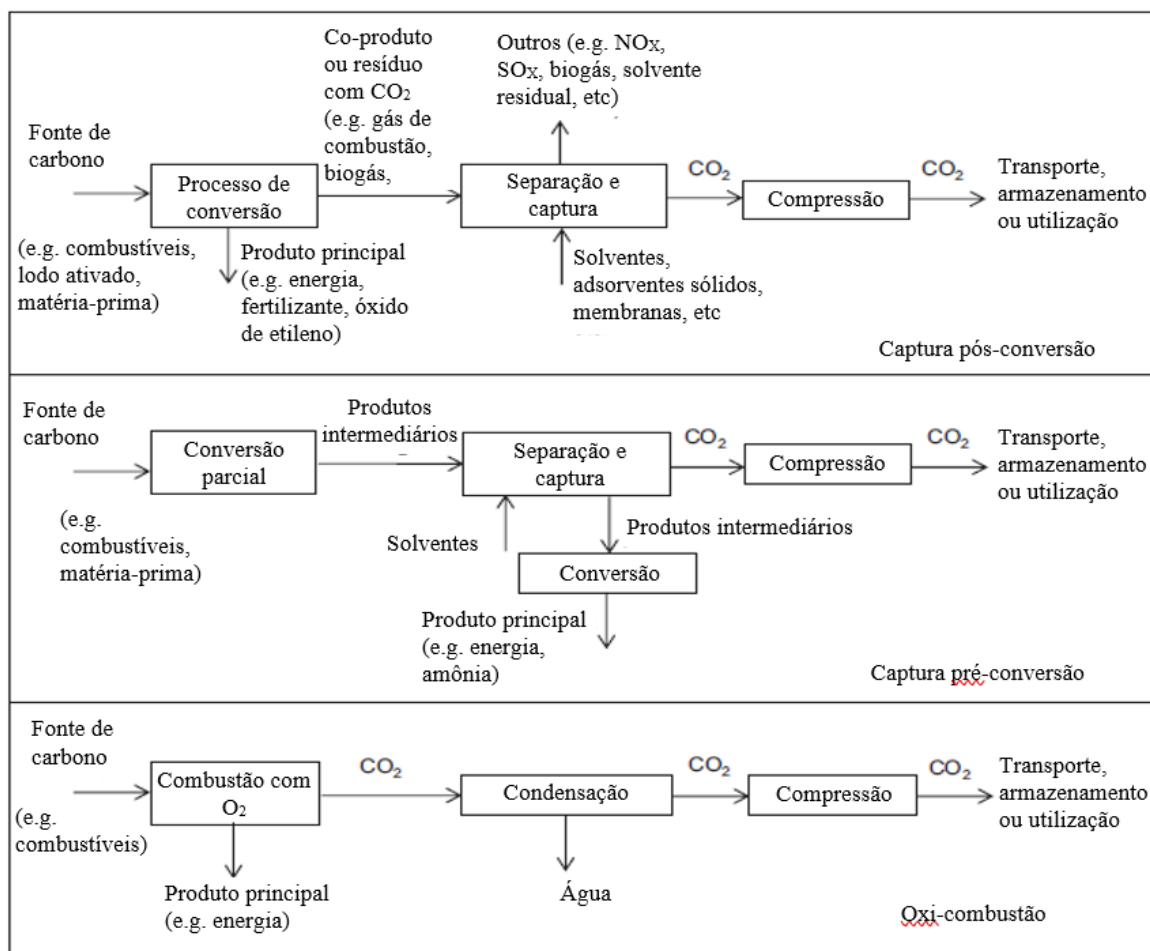


Figura 9 – Opções de Captura e Armazenamento de CO₂ pré- conversão, pós-conversão e via oxidação.

Fonte: Adaptado de CUÉLLAR-FRANCA, AZAPAGIC, 2015.

- Transporte

A etapa de transporte de CO₂ liga os estágios de captura e armazenamento, sendo considerada a mais desenvolvida na cadeia de CCS. O CO₂ pode ser transportado em qualquer estado físico em tanques (por caminhões ou trens), dutos (*pipeline*) ou em

navios. Em escala comercial, opta-se por realizar o transporte em estado líquido ou gasoso, por serem economicamente mais favoráveis (IPCC, 2005).

O transporte via dutos de gás é uma tecnologia já amadurecida e largamente utilizada para o gás natural, cujo processo é similar ao transporte de CO₂. No estado gasoso, o CO₂ ocupa um grande volume, o que faz com que seja transportado comprimido nos dutos na forma de gás liquefeito. Uma rede de dutos bem desenvolvida favorece toda a cadeia de CCS pela sua possibilidade de levar grandes quantidades de CO₂. O transporte via *pipeline*, porém, é complexo em áreas populosas devido às precauções de segurança exigidas (IPCC, 2005).

O transporte através de navios é realizado em pequena escala e necessita de infraestrutura específica como unidades de armazenamento temporário e de liquefação nos portos. A estrutura de liquefação requerida é similar à existente para transporte de GNL e GLP porém pode custar até 50% mais (IPCC, 2005).

A escolha do meio de transporte do CO₂, assim como a decisão do processo de captura, deve ser personalizada. Deve-se analisar fatores como distância entre a fonte e o local de armazenamento, especificações técnicas exigidas em cada meio, emissões adicionais no transporte, exigências de segurança e custo.

- Armazenamento

O armazenamento geológico de CO₂ envolve a injeção de CO₂ em formações geológicas apropriadas localizadas até 3 km abaixo da superfície terrestre. Tais formações devem atender às características mínimas exigidas para o armazenamento seguro. Este processo envolve também o subsequente acompanhamento do CO₂ injetado. Formações adequadas para este tipo de processo englobam aquíferos salinos, poços de petróleo e gás natural esgotados, jazidas de carvão entre outras formações geológicas (IEA, 2013).

De acordo com o IPCC (2005), para que o sequestro geológico seja uma opção viável economicamente, o local de armazenamento deve estar a uma distância menor que 300 km, a fim de se reduzir custos com o transporte e manutenção de carbidutos.

Esta forma de armazenamento é considerada permanente, pois o CO₂ não será lançado de volta à atmosfera em longo prazo. Outra abordagem possível é o armazenamento não-permanente, caso de alguns casos da abordagem CCSU (*Carbon Capture, Storage and Utilisation*). Nesta possibilidade, o processo de CCS é integrado a outros processos de uso intermediário de CO₂ (onde não há transformação química) ou

processos em que o CO₂ é convertido quimicamente para a síntese de novos produtos químicos (BENNET; SCHROEDER; MCCOY, 2014).

3.4 APLICAÇÕES DO CO₂ EM ATIVIDADES INDUSTRIAIS E SÍNTESES DE NOVOS PRODUTOS (CCSU)

3.4.1 Aplicações industriais do CO₂ sem transformação química

O CO₂ é utilizado em uma variedade de processos industriais nos estados sólido, líquido e gasoso, bem como em sua forma supercrítica (HÄRING, 2008). Para cada aplicação são exigidos diferentes graus de pureza, e, em alguns processos, a presença de contaminantes pode ser prejudicial à continuidade do mesmo, como é o caso da indústria de alimentos e bebidas e de processos envolvendo catalisadores (ARESTA, 2010).

Na fase sólida, o CO₂, ou gelo seco, como é comumente chamado, é preferencialmente utilizado em aplicações de menor escala, onde a massa é um fator crítico, como por exemplo, para manutenção da temperatura no transporte de alimentos refrigerados via terrestre ou aérea (TOPHAM *et al.*, 2014). Outra aplicação, para o CO₂ no estado sólido, é na limpeza de superfícies através de seu jateamento com *pellets* de CO₂ (HÄRING, 2008).

Em seu estado líquido, o CO₂ é utilizado para resfriamento em processos de larga escala, por exemplo como fluido refrigerante em processos de troca de calor ou na indústria alimentícia para congelamento de alimentos (KALIYAN *et al.*, 2007). Ainda de acordo com Kaliyan *et al.* (2007), uma aplicação para o CO₂ líquido é seu uso como solvente em processos de extração para flavorizantes e óleos essenciais. Neste mesmo setor, também é possível o emprego de CO₂ supercrítico como solvente em substituição aos solventes tradicionalmente utilizados.

CO₂ no estado gasoso é a forma mais amplamente utilizada, por exemplo, em processos de recuperação avançada de petróleo, onde é adicionado ao óleo de reservas que estão próximas do esgotamento, como forma de reduzir sua viscosidade e facilitar seu escoamento para a superfície (GLOBAL CCS INSTITUTE, 2011). Ainda no estado gasoso, o CO₂ pode ser utilizado em processos de tratamento de efluentes e de água, na produção de bebidas gaseificadas e diversas aplicações cotidianas.

Devido suas características inertes, o CO₂ tem sua importância em processos nas indústrias alimentícia e farmacêutica, onde muitas vezes se faz necessário um ambiente inerte para evitar contaminação e retardar a oxidação de alimentos e medicamentos.

Diversas aplicações industriais do CO₂ fazem uso de seu caráter inerte para prevenir oxidação, incêndios e explosões em ambientes onde a presença de oxigênio é prejudicial ao processo e até mesmo inseguro (HÄRING, 2008).

O CO₂ tem potencial para substituir diversos solventes como no caso de solventes orgânicos em reações de polimerização e na produção de nanomateriais. Este também é o caso dos solventes clorados e fluoretados utilizados em processos de limpeza. Além destas possibilidades, o CO₂ pode substituir o hexano em procedimentos de extração de fragrâncias e cafeína (ARESTA, 2010).

De acordo com Aresta (2010), o CO₂ também se comporta como um agente antibacteriano, podendo substituir produtos farmacêuticos. A possibilidade de se empregar o CO₂ em substituição a produtos químicos tradicionalmente utilizados, pode trazer vantagens significativas, como é o caso da substituição de clorofluorcarbonos (CFC's) em produtos *sprays*, visto que os CFC's são potencialmente mais danosos ao meio ambiente que o próprio CO₂ visto que o potencial de aquecimento dos fluorcarbonetos pode chegar a 11700, em relação ao do CO₂.

3.4.2 CCSU: CO₂ como matéria-prima para síntese de novos produtos

Embora a abordagem CCS seja capaz de prover uma redução efetiva nas emissões de CO₂, devem ser considerados os custos elevados dos processos de captura, transporte e armazenamento geológico. Dessa forma, é necessário analisar a possibilidade de agregar valor à cadeia CCS através do uso do CO₂ em vez de armazená-lo. Esta nova abordagem é chamada CCSU (*Carbon Capture Storage and Utilisation*) ou CCU (*Carbon Capture and Utilisation*) (CO₂CHEM, 2012).

Existem divergências quanto às formas de se utilizar o CO₂ compreendidas pela abordagem CCSU. Há uma corrente que considera que CCSU engloba as alternativas de reuso do CO₂ com ou sem transformação química. De acordo com esta corrente, reuso de CO₂ se refere a qualquer aplicação que retorne pelo menos parte do investimento realizado no processo de captura e concentração, e que agregue benefícios ao meio ambiente e à sociedade (GLOBAL CCS INSTITUTE, 2011).

Uma segunda corrente considera que só podem ser definidos como CCSU processos que tenham como objetivo reutilizar o CO₂ como matéria prima na produção de novos materiais e na síntese de combustíveis. Para esta corrente, a principal motivação da abordagem CCS é promover redução nas emissões de CO₂ geradas a partir da queima de combustíveis de origem fóssil, o que faz com que os maiores envolvidos sejam os

setores energético e de produção de alumínio e aço, bem como indústrias que geram grandes quantidades de CO₂. Em contrapartida, de acordo com esta corrente, a abordagem CCSU tem como principal objetivo reduzir o consumo de fontes fósseis como matéria-prima para a indústria química (BRUHN; NAIMS; OLFE-KRÄUTLEIN, 2016).

Na abordagem CCSU, seja em reuso ou em transformação química do CO₂, deve ser observado que o CO₂ capturado pode apresentar diferentes graus de pureza de acordo com sua origem. Portanto, dependendo de sua aplicação, podem ser necessárias etapas adicionais de purificação. Em processos catalíticos, por exemplo, a presença de contaminantes como O₂, SO_x e NO_x, pode causar envenenamento aos catalisadores. Estas operações unitárias adicionais contribuem para a elevação no preço do CO₂ e no custo total do processo (ARESTA, 2010).

Utilizando processos químicos ou biológicos, a alternativa CCSU também tem potencial para reduzir as emissões de CO₂. O uso de dióxido de carbono como matéria-prima pode eventualmente substituir tecnologias tradicionais, que utilizam fontes fósseis, impactando direta e indiretamente no cenário de mudanças climáticas. Os impactos diretos a serem considerados envolvem, além da redução de emissões de CO₂, a redução na dependência de combustíveis fósseis, como petróleo e carvão natural. Como impactos indiretos observa-se a substituição de produtos químicos como clorofluorcarbonos, por exemplo, que são potencialmente danosos ao meio ambiente (ARESTA, 2010).

De acordo com Aresta (2010), para que o reuso de CO₂ de fato resulte em redução nas emissões de CO₂ alguns critérios devem ser atendidos:

- O novo processo, que utiliza CO₂, deve reduzir as emissões totais em relação ao processo original;
- O processo deve apresentar menor consumo de energia e de matérias-primas do que o processo que se pretende substituir;
- As condições de processo não devem ser menos seguras nem ambientalmente corretas;
- O processo deve ser economicamente viável.

Uma dificuldade encontrada no uso de CO₂ como matéria-prima é o alto custo energético envolvido no processo. Entretanto, uma vez que esta barreira seja superada é possível empregá-lo na síntese de uma variedade de produtos químicos (ARESTA, 2006). Como formas de promover a reação utilizando o CO₂, diferentes opções podem ser exploradas, em conjunto ou não. Podem ser utilizados, por exemplo, co-reagentes com

grande quantidade de energia livre de Gibbs, como metano, gás hidrogênio, epóxidos e compostos insaturados. Esta opção se justifica pelo fato de o CO₂ ser uma molécula termodinamicamente estável, sendo a sua conversão uma reação endotérmica, exigindo o uso de co-reagentes que possuam uma energia livre elevada o suficiente para que a reação ocorra (TOPHAM *et al.*, 2014).

Outra opção para contornar a dificuldade de transformação do CO₂ é recorrer ao uso de catalisadores como forma de reduzir a energia cinética necessária para promover a reação. Uma estratégia adicional é o uso de formas alternativas para fornecer a energia necessária que a reação ocorra, por exemplo, através de células eletroquímicas e energia solar. Dessa forma, as reações de transformação de CO₂ podem ser categorizadas de acordo com a forma como o processo se dá, ou seja, reações químicas, fotoquímicas, eletroquímicas, bioquímicas ou inorgânicas (TOPHAM *et al.*, 2014).

A Figura 10 mostra alguns produtos que podem ser sintetizados a partir do CO₂ (STYRING; JANSEN, 2011). Tais produtos podem agrupados de acordo com suas similaridades em 5 grupos: combustíveis, polímeros, solventes/intermediários químicos, compostos minerais e produtos de biotransformação (CO₂CHEM, 2012).

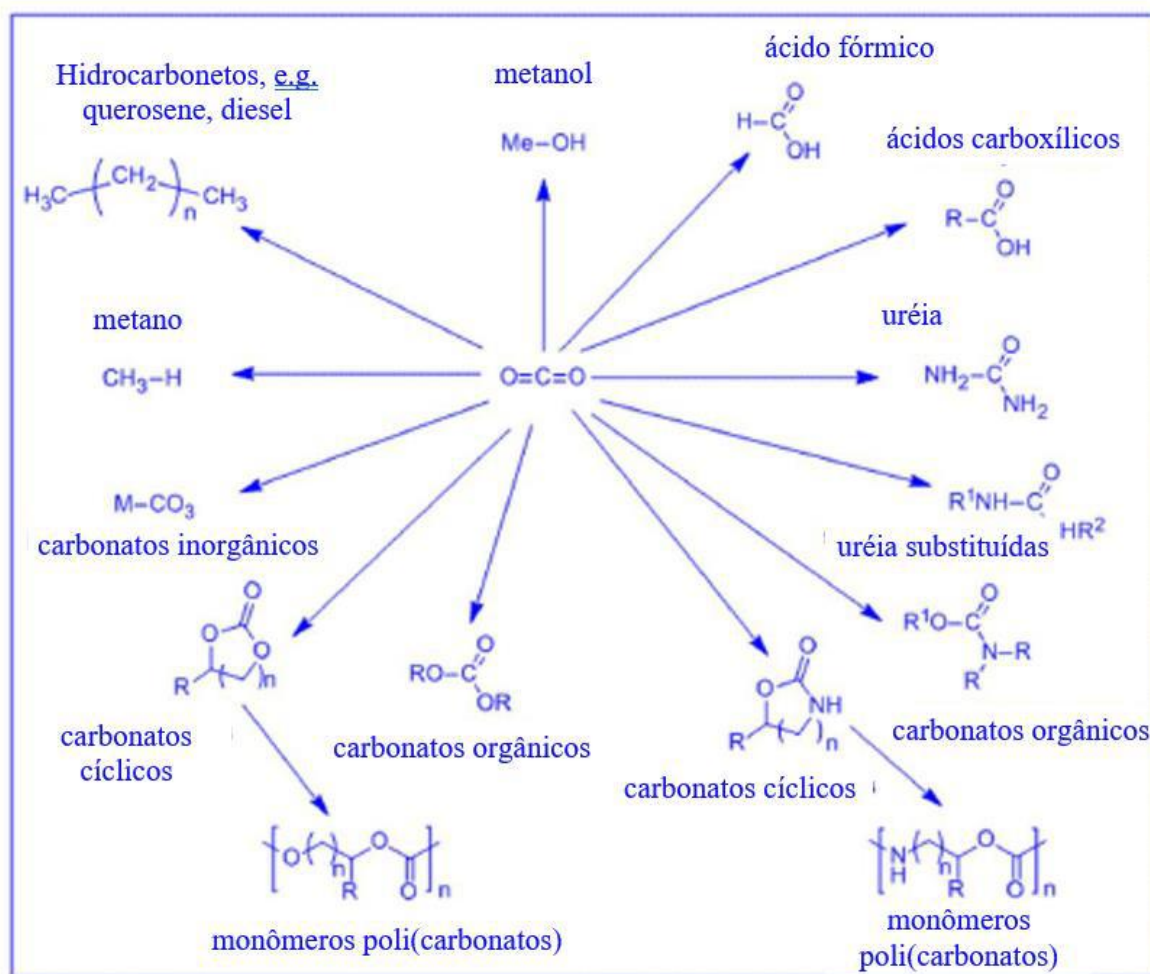


Figura 10 – Exemplos de produtos químicos sintetizados a partir de CO_2 .

Fonte: Adaptado de Styring, 2011.

A síntese de uréia, metanol e dimetil carbonato são particularmente importantes pois a partir destes produtos é possível obter uma série de intermediários como propeno e eteno para posterior transformação em polímeros e resinas, conforme pode ser observado na Tabela 2. A uréia é o produto mais comumente obtido a partir do CO_2 , utilizando amônia como co-reagente, em um processo chamado Harber-Bosch (Figura 11). Este processo ocorre integrado à produção de amônia em refinarias, sendo fonte de CO_2 o processo de reforma a vapor, de onde se produz o hidrogênio necessário à síntese de amônia (TOPHAM *et al.*, 2014). Esta é uma rota viável e já estabelecida no mercado atualmente, sendo responsável pelo fornecimento de uréia para a indústria mundial. Entretanto, dois fatores devem ser observados, o processo como um todo exige uma grande quantidade de energia e a uréia é utilizada em sua maior parte na produção de

fertilizantes, que é uma das maiores emissoras de CO₂ na agricultura (STYRING; JANSEN, 2011).

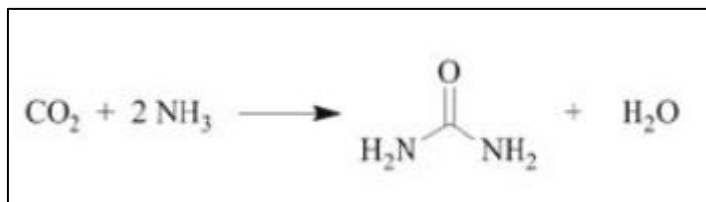


Figura 11: Processo Harber-Bosch. Síntese de uréia a partir de CO₂ e amônia.

Fonte: TOPHAM *et al.* 2014.

A produção de metanol também é intensa em volume, assim como a produção de uréia, porém consome menos CO₂ do que a anterior. O metanol é comumente sintetizado a partir de gás de síntese, que é composto por hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono (HÄRING, 2008). O gás de síntese utilizado neste caso é obtido na reforma a vapor de gás natural ou na oxidação parcial de carvão. Rotas alternativas para a síntese de metanol a partir de CO₂ tem emergido nos últimos anos, como hidrogenação de CO₂ diretamente a metanol e processos de bioquímicos de transformação do CO₂ em metanol (TOPHAM *et al.*, 2014).

O dimetil carbonato (DMC) é um carbonato acíclico que pode ser sintetizado a partir da reação entre metanol e CO₂ (Figura 12). Para que a reação ocorra com altas taxas de conversão é necessária a presença de agentes desidratantes visto que a reação atinge equilíbrio termodinâmico e a água é um subproduto indesejável. O DMC é um potencial substituto de compostos tóxicos fosgênio (COCl₂) e dimetil sulfato em algumas reações (TOPHAM *et al.*, 2014).

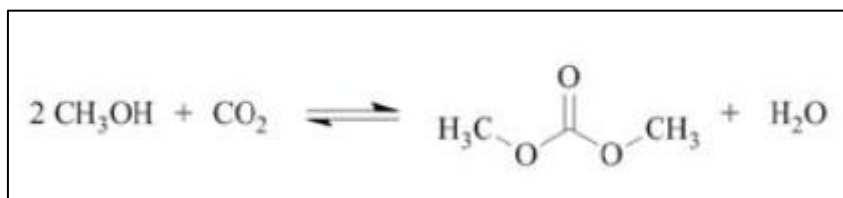


Figura 12: Síntese de dimetil carbonato a partir de metanol e CO₂.

Fonte: TOPHAM *et al.* 2014.

Além do DMC, carbonatos cíclicos, utilizados como solventes e eletrólitos em baterias, também podem ser sintetizados a partir de CO₂ (Figura 13). Neste caso, os epóxidos são os co-reagentes que agem cataliticamente. Álcoois e aldeídos são outros

exemplos de orgânicos que podem ser produzidos a partir de CO₂, através de reações de hidroformilação, utilizando CO₂ em substituição ao CO (Figura 14) (TOPHAM *et al.*, 2014).

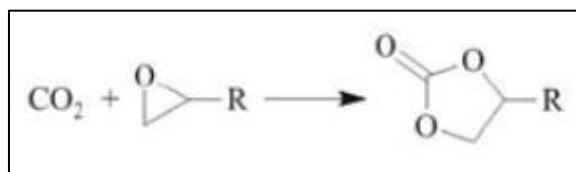


Figura 13: Síntese de carbonatos cíclicos a partir de epóxidos e CO₂.

Fonte: TOPHAM *et al.* 2014.

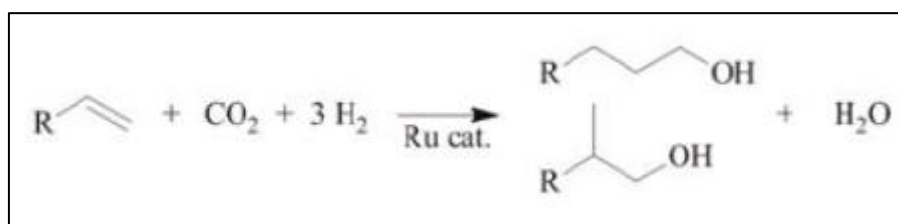


Figura 14: Síntese de álcoois e aldeídos a partir de CO₂.

Fonte: TOPHAM *et al.* 2014.

Tabela 2: Produtos obtidos por transformação de building blocks sintetizados a partir de CO₂.

Building block derivado do CO ₂	Rota de síntese	Produtos finais
Metanol	Conversão a etileno/propeno seguida de polimerização	Polietileno, polipropileno
	Conversão a etileno/propeno seguida de conversão a cloreto de vinila, estireno, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilonitrila	(poli) cloreto de vinila, poliestireno, acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), poliacrilatos, (poli) metil metacrilatos, poliacrilonitrila
	Conversão a óxido de etileno (OE), etilenoglicol, óxido de propileno (OP), polióis derivados de OE e OP	Poliésteres (PET), poliuretanos
	Conversão a propeno, oxidação a acetona e posterior conversão a bisfenol A	Policarbonatos aromáticos, resinas epóxi
Uréia/Metanol	Conversão da uréia a melamina e do metanol a formaldeído, seguidos de policondensação	Resinas de uréia-formaldeídos, resinas de uréia-melaminas, polioximetileno (POM)
DMC	Uso do dimetilcarbonato como substituinte	Policarbonatos, poliuretanos

Fonte: TOPHAM *et al.* adaptado, 2014.

A síntese de polímeros a partir de CO₂ pode ser realizada de duas formas. A primeira, mostrada na Tabela 2, é considerada uma rota indireta, uma vez que a síntese de polímeros é feita a partir de reagentes produzidos a partir de CO₂. A segunda forma envolve a copolimerização de CO₂ com epóxidos para a síntese de polióis e policarbonatos (Figura 15). Outro produto que pode ser obtido a partir de CO₂ é o metano, através do processo Sabatier, que consiste na reação entre CO₂ e gás hidrogênio (Figura

16). Embora esta reação seja termodinamicamente favorável, não são atingidos altos graus de conversão uma vez que se atinge o equilíbrio. Para promover o deslocamento do equilíbrio no sentido do consumo de CO₂ utilizam-se agentes desidratantes para retirar a água, gerada como subproduto da reação (TOPHAM *et al.*, 2014).

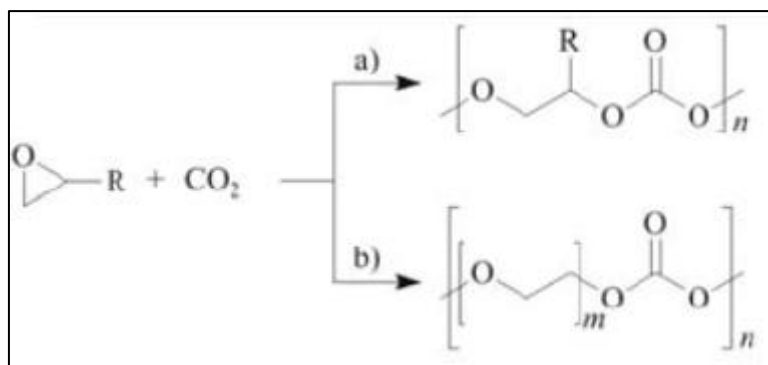


Figura 15: Síntese de álcoois e aldeídos a partir de CO₂.

Fonte: TOPHAM *et al.* 2014.

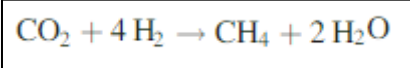


Figura 16: Síntese de metano a partir de CO₂.

Fonte: TOPHAM *et al.* 2014.

O deslocamento de equilíbrio também é necessário na síntese de ácidos orgânicos, como o ácido fórmico (Figura 17). Neste caso, o produto é removido como forma de favorecer a reação no sentido de consumo do CO₂. A reação consiste da hidrogenação do CO₂ porém outras rotas tem sido desenvolvidas como redução eletroquímica do CO₂ e rotas enzimáticas. Em estágio menos avançado, existem pesquisas sendo desenvolvidas para a produção de outros ácidos como o ácido acrílico, ácido acético, ácido benzóico e ácido oxálico. Em uma rota já estabelecida, ocorre a síntese de ácido salicílico. (TOPHAM *et al.*, 2014).

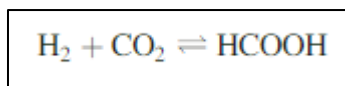


Figura 17: Síntese de ácido fórmico a partir de CO₂.

Fonte: TOPHAM *et al.* 2014.

Uma série de produtos podem ser obtidos também através de processos bioquímicos. Tais processos podem ser realizados por microorganismos que consomem

CO₂ através da fotossíntese para, posteriormente, sintetizar produtos de interesse (CO₂CHEM, 2012).

É importante notar que na síntese de produtos químicos a partir de CO₂, este pode ser armazenado de forma permanente, ou não permanente. No caso do armazenamento permanente, o CO₂ é aprisionado a longo prazo, como acontece na produção de polímeros. Uma outra forma de se aprisionar o CO₂ de forma permanente é através da mineralização, ou carbonatação mineral. Este processo consiste na reação do CO₂ com minerais inorgânicos, geralmente silicatos de magnésio e de cálcio, criando carbonatos estáveis e insolúveis (Figura 18) (BENNET; SCHROEDER; MCCOY, 2014). Esta alternativa pode ser enquadrada como CCS ao invés de CCSU, de acordo com algumas correntes, porém os carbonatos formados podem ser utilizados na indústria de cimento e em outras aplicações (GLOBAL CCS INSTITUTE, 2011).

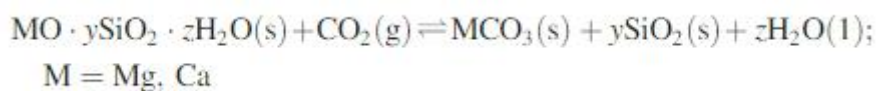


Figura 18: Mineralização ou carbonatação mineral.

Fonte: TOPHAM *et al.* 2014.

Na síntese de combustíveis e outros produtos a partir de CO₂, o armazenamento ocorre de forma não permanente, pois o CO₂ é liberado ao final da vida útil do produto, seja através de sua degradação ou de sua combustão. Neste caso, embora o sequestro do CO₂ não seja efetivo, uma vez que volta para a atmosfera, o processo pode contribuir para redução nas emissões por incentivar a substituição de determinados materiais. Por exemplo, ao usar CO₂ para produzir um combustível ao invés de se obter o mesmo combustível a partir do refino do petróleo, deve ser analisado a possibilidade de re-captura do CO₂ gerado. Caso esta não seja uma opção viável deve se avaliar se o investimento financeiro e tecnológico nesses processos compensa a síntese de um produto que eventualmente lançará o CO₂ na atmosfera.

3.5 PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA

De acordo com Mayerhoff (2008), os estudos prospectivos são parte essencial da metodologia utilizada para embasar os processos de tomada de decisão em diversos níveis

na sociedade. O objetivo destes estudos não é prever o futuro mas desenhar cenários possíveis de forma a orientar as escolhas que devem ser realizadas no presente, contribuindo para o desenvolvimento de políticas e estratégias de curto, médio e longo prazo, por organizações públicas ou privadas.

Da mesma forma, Amparo *et al.* (2012) defende que os estudos de prospecção tecnológica constituem uma ferramenta para orientar os esforços empreendidos no desenvolvimento de tecnologias, buscando entender as forças que orientam o futuro. A gestão da informação obtida nestes estudos forma uma ferramenta de apoio para o planejamento estratégico de empresas e também para a elaboração de políticas públicas (BORSCHIVER e DA SILVA., 2016).

Existem diversos termos e definições para estudos prospectivos. Dentre eles destacam-se: *Future Research*, *Future Studies*, *Prospective Studies*, *Prospectiva Estratégica*, *Futuribles*, *Forecasting*, *Foresigth*, entre outros (MAYERHOFF, 2008). Diversos métodos podem ser empregados para a elaboração de um estudo de prospecção tecnológica, tais como (BORSCHIVER e DA SILVA., 2016):

- Elaboração de cenários
- Entrevistas
- Brainstorming
- Matriz SWOT (Strength, Weakness, Opportunity and Threaten)
- Delphi
- Técnica de Impactos Cruzados
- Análise de Tendências
- Data mining
- Technology Roadmap

3.5.1 Prospecção tecnológica através de artigos e patentes

A patente constitui um direito temporário de exclusividade na exploração de uma tecnologia. Este direito é concedido pelo Estado, exigindo que seja disponibilizada a informação tecnológica da invenção, sendo possível, dessa forma, o acesso ao conhecimento (AMPARO *et al.*, 2012). Proteger um produto ou processo com uma patente é vantajoso pois evita que concorrentes lucrem sem que tenham sido onerados com os custos da pesquisa e desenvolvimento (BORSCHIVER e DA SILVA., 2016).

A patente é considerada uma fonte de informação técnica rica, detalhada e confiável, uma vez que as bases de dados são padronizadas, permitindo tratar

estatisticamente um grande volume de dados com pequena taxa de erros (AMPARO *et al.*, 2012). Dentre os benefícios de se utilizar o documento de patente como fonte de informação destaca-se a facilidade de acesso às bases de dados, que são disponibilizadas de forma gratuita pela internet (MAYERHOFF, 2008).

O número de patentes é considerado um indicador da produção tecnológica em um determinado país e o conteúdo das patentes é capaz de indicar quais as tendências tecnológicas a respeito de um assunto específico. Porém, as patentes nem sempre correspondem a inovações pois nem todas as invenções patenteadas possuem necessariamente valor tecnológico ou econômico. Deve-se considerar que muitos produtos e processos sequer são patenteados, bem como muitas patentes não chegam a ser exploradas comercialmente (BORSCHIVER e DA SILVA., 2016).

Algumas bases de dados apresentam vantagens como amplitude de cobertura temporal e territorial, caso da Espacenet® (Escritório Europeu de Patentes), e a relevância no país de origem, caso da USPTO, base do Escritório Americano de Marcas e Patentes. Devem ser consideradas as limitações das bases utilizadas como fontes de informação, para que os processos de coleta e tratamento dos dados sejam planejados de forma a contornar possíveis falhas (MAYERHOFF, 2008).

Existem bases de dados comerciais, que se apresentam mais vantajosas em relação às bases gratuitas, especialmente nos casos em que as informações obtidas nos documentos de patentes serão utilizadas como ferramenta de prospecção. Outro recurso que facilita o processo de elaboração do estudo prospectivo é o uso de softwares específicos que, assim como as bases comerciais, automatizam a coleta e tratamento de dados obtidos através do sistema de patentes, processos que são realizados manualmente no caso de bases gratuitas. A desvantagem no uso destes sistemas comerciais é o custo elevado (MAYERHOFF, 2008).

Dentre as bases de patentes mais conhecidas, destacam-se: USPTO, Espacenet®, JPO (Escritório Japonês de Patentes), SIPO (Escritório Chinês de Patentes), PATENTSCOPE (Organização Mundial de Propriedade Intelectual) e o brasileiro INPI (Instituto Nacional de Propriedade Intelectual) (BORSCHIVER e DA SILVA., 2016).

A forma mais utilizada na comunidade científica para a divulgação de resultados de pesquisas é o artigo científico. Sua publicação em periódicos garante a autoria a quem desenvolveu o estudo e ainda é uma forma de transmitir o conhecimento, servindo como base para novos estudos. É possível encontrar artigos de diversos periódicos reunidos em

bases de dados que podem ser gratuitas ou pagas, como por exemplo Science Direct, Scopus, Scielo, Google Acadêmico, dentre outros (BORSCHIVER e DA SILVA., 2016).

Ainda de acordo com Borschiver e da Silva (2016), a prospecção através de artigos e patentes permite que seja realizada uma estimativa do estágio de desenvolvimento de uma tecnologia e do tempo estimado para que seja disponibilizada no mercado:

- Curto prazo (0 a 5 anos): patentes já concedidas. Neste caso, a tecnologia já pode ser explorada comercialmente com a proteção garantida pelo Estado, portanto, está num estágio avançado de desenvolvimento.
- Médio prazo (6 a 10 anos): patentes depositadas (ou não concedidas). Nesta situação, o pedido de patente ainda está sendo analisado, aguardando a concessão, ou seja, mais longe da comercialização.
- Longo prazo (acima de 10 anos): artigos científicos. A tecnologia está em um estado inicial de desenvolvimento.

3.5.2 O processo de elaboração de um estudo prospectivo

Segundo Bahruth *et al.* (2006 *apud* Mayerhoff 2008), o processo de prospecção tecnológica compreende quatro fases:

- Fase preparatória, na qual são definidos os objetivos, escopo, abordagem e metodologia empregados;
- Fase pré-prospectiva, onde é detalhada a metodologia e realizado o levantamento das fontes de dados utilizadas;
- Fase prospectiva, que compreende a coleta, o tratamento e a análise dos dados;
- Fase pós prospectiva, que envolve a comunicação dos resultados aos interessados, execução das ações e posterior monitoramento.

Borschiver e Da Silva (2016), desenvolveu uma metodologia para a elaboração de um roadmap tecnológico, dividida em três etapas: fase preparatória ou pré-prospectiva, fase prospectiva e fase pós prospectiva. Na primeira, é realizada uma busca preliminar acerca do objeto de estudo. Geralmente, nesta etapa, a pesquisa é iniciada em *sites* de busca como o Google, apurando em jornais para leigos, grandes portais de notícias, mídia especializada, sites de empresas, associações de classe e organizações governamentais e não governamentais. A partir dos resultados obtidos, é possível conhecer o estado da arte do assunto buscado e definir palavras-chave para a busca orientada, na próxima etapa.

Na segunda etapa, a fase prospectiva, é realizada uma busca em bases de dados especializadas de artigos e patentes. Deve-se definir uma estratégia de busca com o uso das palavras-chave que foram definidas na etapa anterior. A estratégia adotada deve ser definida de forma a trazer os melhores resultados, ou seja, artigos e patentes acerca do objeto do estudo prospectivo. Ainda na segunda etapa, após a coleta dos resultados, são identificadas informações que embasarão a análise pós prospecção. Tais informações podem ser agrupadas em 3 níveis:

- Nível macro: são obtidas informações básicas como título, ano, autores, país de origem, palavras-chave.
- Nível meso: nesta etapa, os resultados são classificados a partir de uma taxonomia pré-definida, por exemplo, é avaliado se o trabalho trata de um equipamento, um processo, um produto, aplicação, dentre outras taxonomias possíveis.
- Nível micro, é buscado um maior refinamento das informações dos níveis anteriores.

Por fim, na etapa pós prospectiva, as informações obtidas são reunidas em uma planilha a fim de facilitar o tratamento posterior dos dados. Após a análise, é elaborado um mapa onde os resultados são posicionados em uma linha temporal de acordo com seu estágio de maturidade. Considera-se que estão no estágio atual os resultados obtidos na busca preliminar. No estágio curto prazo, concentram-se patentes já concedidas. No médio prazo, as patentes depositadas, que ainda não foram concedidas. No longo prazo, estão os trabalhos publicados em artigos científicos. Este mapa elaborado servirá como base para a tomada de decisões (BORSCHIVER e DA SILVA, 2016)

4 METODOLOGIA

A metodologia adotada neste trabalho é largamente utilizada na literatura e adaptada a partir da metodologia desenvolvida por Borschiver e Da Silva (2016), onde estudo prospectivo se dá em três etapas: pré-prospectiva, prospectiva e pós prospectiva.

4.1 Etapa pré-prospectiva

Nesta etapa, o que se pretende é realizar uma busca preliminar de forma mais aleatória, sem grande preocupação com o uso de bases de dados especializadas. O objetivo é chegar a uma visão geral do estado da arte em utilização de CO₂ como matéria-

prima para transformação em novos produtos químicos e encontrar processos que já sejam explorados comercialmente.

Esta etapa é fundamental para se definir a estratégia de busca a ser seguida na fase seguinte pois é na busca preliminar que são determinadas as palavras-chave que vão guiar a prospecção. A pesquisa é realizada primeiro através do Google®, focando em fontes de informação detalhadas anteriormente no item 3.5.2.

4.2 Etapa prospectiva

Esta fase é dividida em quatro partes:

- Definição da estratégia de busca a partir das palavras-chave determinadas na etapa anterior;
- Busca orientada por artigos;
- Busca orientada por patentes;
- Organização das informações obtidas como resultado.

4.2.1 Definição da estratégia

A definição da estratégia de busca compreende a escolha de como as palavras-chave serão aplicadas no momento da pesquisa, em que ordem serão empregadas e onde serão aplicadas (título, resumo ou texto completo), os mecanismos conectivos utilizados e o período temporal explorado.

4.2.2 Busca orientada por artigos

Este nível do trabalho tem por objetivo identificar quais as tendências tecnológicas na utilização do CO₂ como matéria-prima para a produção de produtos químicos. A base de dados utilizada nesta etapa do estudo prospectivo foi a *Scopus*, que possui acesso restrito. Entretanto, a Universidade Federal do Rio de Janeiro possui licença para acesso à base e disponibiliza aos alunos e professores através do seu sistema institucional. A plataforma disponibiliza documentos científicos datados de 1823 até o ano vigente e é acessada pelo endereço < <https://www.scopus.com/>>.

4.2.3 Busca orientada por patentes

O objetivo nesta busca orientada por patentes é identificar os principais detentores de tecnologias e objetos de patentes em transformação do CO₂ em novos produtos químicos. Nesta fase, a pesquisa é realizada em bases de dados especializadas e direcionada pela estratégia de busca definida na etapa anterior. A busca por patentes é realizada primeiro a nível mundial e, posteriormente, em nível nacional. Na escala mundial, foi escolhida como base de dados a *Patent Inspiration*.

Patent Inspiration é uma plataforma gratuita disponibilizada pelo AULIVE Software, sediada na Bélgica. (AULIVE, 2021). Esta plataforma permite a coleta e a análise de patentes depositadas mundialmente de 1900 até o ano vigente e o acesso se dá de forma gratuita através do endereço < <https://www.patentinspiration.com/> > (PATENT INSPIRATION, 2021).

A busca orientada por patentes se encerra na plataforma nacional INPI (Instituto Nacional de Propriedade Intelectual), que é acessada gratuitamente no endereço <<https://busca.inpi.gov.br/pePI/>>.

4.2.3 Organização dos resultados

Esta fase da etapa prospectiva tem como objetivo realizar a categorização dos resultados obtidos, identificando o número de patentes depositadas e concedidas a partir das seguintes métricas:

- Nível Macro
 - Palavras-chave;
 - Tipo de Documento (artigos)
 - Ano de depósito e concessão das patentes / ano de publicação do artigo;
 - Países de depósitos dos pedidos de patentes e de origem dos depositantes / países de origem dos autores do artigo;
- Nível Meso
 - Depositantes das patentes / autores dos artigos (universidade, empresa, centro de pesquisa);
 - Área da pesquisa (artigos);
- Nível Micro

- Assunto da patente / artigo (produto, processo, estudo teórico, equipamento, otimização).
- Tipo de conversão empregada.

4.2 Etapa pós-prospectiva

Neste trabalho, a etapa pós prospectiva tratou da discussão e análise dos resultados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Etapa pré-prospectiva

Inicialmente, foi realizada uma busca no Google® utilizando os seguintes termos, que foram escolhidos baseados na revisão bibliográfica:

- “CO₂” “*chemical industry*”
- “*Industries*” “*convert*” “CO₂”

Neste momento, optou-se por realizar a busca por todas as palavras, sem utilizar uma estratégia refinada, justamente para explorar os resultados que a plataforma julga como mais relevantes. Devido ao volume de resultados, na casa dos milhões, foi adotada, para esta etapa, a estratégia de se avaliar os resultados das 5 primeiras páginas a partir de 2016. Foi considerado que empresas e grupos de pesquisa com tecnologia disruptiva buscam ter visibilidade de forma a estabelecer parcerias, conquistar clientes e investidores. A análise teve enfoque em sites especializados, jornais para leigos e sites de empresas.

Foram encontradas organizações como a The Carbon Utilization Alliance (CUA), que funciona como um portal para reunir informações sobre *players* relevantes no campo de captura e uso de CO₂. Na data da pesquisa, 44 empresas estavam catalogadas no site da organização como companhias que utilizam CO₂ para produção de químicos variados. Além destas, estão catalogadas ainda 11 empresas baseadas em universidades, e 19 organizações atuam neste campo de estudo (THE CARBON UTILIZATION ALLIANCE, [202-]).

Existem diversas multinacionais desenvolvendo projetos de captura e armazenamento de CO₂. É o caso de gigantes do setor de óleo e gás como Exxon Mobil, Shell, Total, Aramco, dentre outras. A Exxon Mobil, por exemplo, investe em armazenamento geológico visto que esta é a opção com melhor custo benefício na visão

da empresa, comparado a opções envolvendo transformação do CO₂ (GOLDSBERRY, 2021).

Assim como a Exxon, as empresas Royal Dutch Shell PLC, Total SE e Equinor ASA anunciaram em março de 2021 uma parceria para armazenamento geológico de CO₂. Já a Aramco é uma das gigantes do óleo e gás a investir em processos mais avançados, que usam o CO₂ como matéria-prima. A empresa adquiriu, em 2016, a tecnologia desenvolvida pela Novomer para produção de polióis a partir de CO₂ (GOLDSBERRY, 2021).

Além do uso de CO₂ como matéria-prima na produção de polímeros, outro grupo de produtos que se destaca é o dos carbonatos. Empresas como Blue Planet, Carbicrete e Carbon Upcycling visam o uso destes carbonatos como aditivos para a indústria de cimento e de construção civil. A Carbon Upcycling também apresenta como produto de sua tecnologia, nanomateriais para a indústria de polímeros (MAJUMDER, 2021).

Uma característica comum às empresas desenvolvedoras de tecnologias para transformação do CO₂ é a busca por parcerias com players maiores como multinacionais. Relações como a observada entre a CCm Technologies e a PepsiCo são comuns e a explicação é que as empresas detentoras das tecnologias, como é o caso da CCm, buscam nessas parcerias com multinacionais, o investimento necessário para testar sua tecnologia em escala comercial (MAJUMDER, 2021). A CCm, cuja tecnologia permite produzir fertilizantes e nanomateriais, consegue na parceria com a Pepsi criar uma vitrine para a atração de novas parcerias e investimentos, a partir do sucesso de sua tecnologia. Além da Pepsi, empresas como Microsoft, United Airlines e o bilionário Elon Musk são alguns exemplos de investidores que estão aplicando bilhões de dólares em tecnologias para uso do CO₂ (SWAIN, 2021).

A diversidade de produtos obtidos a partir de CO₂ é grande, e algumas empresas como a Kiverdi e a NovoNutrients estão focando em um caminho diferente da maioria, viabilizando a produção de ração animal a partir de CO₂. Outra empresa que está trabalhando no desenvolvimento de produto atípico é Aether Diamonds, que visa a produção de diamantes a partir de CO₂ (MAJUMDER, 2021).

Segundo o relatório da IEA, *Putting CO₂ to Use*, de 2019, os seguintes produtos concentram os investimentos dos players interessados em transformar CO₂: combustíveis, intermediários químicos e materiais de construção. No caso dos combustíveis, são produzidos etanol, gasolina, diesel e combustível de aviação. Uma característica comum a diversos processos em desenvolvimento para a produção de combustíveis é a

necessidade de Hidrogênio, o que torna os processos ainda mais caros visto o alto custo energético, que pode chegar a 70% do custo total (IEA, 2019).

Já existem plantas em escala de demonstração para a produção de metanol, como a Carbon Recycling International, que utiliza energia renovável para promover seu processo produtivo. Este é o caminho que empresas tem buscado para burlar o alto custo energético de seus processos e reduzir o preço final nos produtos, tornando-os competitivos com os combustíveis de origem fóssil, que são de 2 a 7 vezes mais baratos. Por outro lado, as emissões na produção de metanol a partir de CO₂ podem ser até 93% menores comparado a rota petroquímica de produção (IEA, 2019). No caso da indústria de construção civil, o uso do CO₂ pode resultar até mesmo em um produto *carbon-negative*, ou seja, que aprisiona mais CO₂ do que é emitido no processo, como o processo da empresa Carbon8 (IEA,2019).

Os intermediários químicos obtidos a partir de CO₂ incluem olefinas utilizadas na indústria de polímeros. Esta alternativa é promissora visto que o custo pode ser até 30% menor que o as rotas tradicionais petroquímicas (IEA,2019). No *Roadmap* produzido em 2017 para o Innovation for Cool Earth Forum, outros químicos recebem destaque, tais como ácido fórmico, dimetil éter e alcanos como o etano (SANDALOW, 2017).

Nesbitt (2020) identificou ainda tecnologias para a produção de solventes como butanol e hexanol. Conforme mostrado na Tabela 3, Nesbitt (2020) reuniu em seu trabalho alguns exemplos de projetos de uso do CO₂ como matéria-prima, catalogando-os de acordo com a localização da planta, fonte de CO₂, tecnologia utilizada, estágio do projeto, parceiros e produto obtido. Destacam-se os projetos da Covestro e da Lanzatech, já em estágio comercial, produzindo polióis e bioetanol, respectivamente.

Tabela 3: Exemplos de projetos CCU ao redor do mundo.

Empresa desenvolvedora (País)	Nome do projeto e localização	Fonte de matéria-prima	Tecnologia	Estágio do projeto	Empresa parceira (País)	Produtos
Lanzatech (Estados Unidos)	China	Siderúrgica	Fermentação	Comercial	Shougang Group's Jingtang Steel Mill (China)	Bioetanol e outros químicos
	Steelanol (Bélgica)	Siderúrgica	Fermentação	Operacional (2020)	ArcelorMittal (Luxemburgo)	Bioetanol e outros químicos
	Índia	Emissões de refinaria	Fermentação	Comercial (2020)	Indian Corp. Oil (India)	Bioetanol
C2CNT (Canadá)	Canadá	Emissões Industriais	Eletrólise	N/d	N/D	Nanotubos
Avantium (Holanda)	ReCode	Emissões da produção de cimento	Eletrocatalise	Piloto	Consórcio com Titan Cemente (Grécia) e outras 10 empresas	Ácido fórmico e outros químicos
Evonik e Siemens (Alemanha)	Alemanha	Indústria química	Eletrólise e fermentação	Planta teste (2021)	Parceria	Butanol e hexanol
Carbon Recycling International (Islândia)	China	Indústria Química	Eletrólise	Larga escala	Henan Shuncheng Group China)	Metanol
Aramco Performance Materials (Arábia Saudita)	N/D	Emissões industriais	Catalise	Piloto	N/D	Polióis
Novomer (Estados Unidos)	Estados Unidos	Emissões industriais	Catalise	Demo	N/D	Polímeros e outros químicos
Phytonix Solar Chemicals	Europa e Estados Unidos	Emissões industriais	Fotossíntese (Cianobactéria)	Piloto	N/D	Butanol e outros álcoois
Covestro (Alemanha)	Cabon4Pure (Europa)	Siderúrgica	Catalise	Pesquisa	Consórcio com ArcelorMittal (Luxemburgo) e outros	Polióis
	Europa	Indústria química	Catalise	Comercial (desde 2006)	-	Polióis
Dow Benelux (subsidiária da Dow) (Estados Unidos)	Carbon2Value (Bélgica)	Siderúrgica	Catalise / Fermentação	Piloto	Consórcio com ArcelorMittal (Luxemburgo), Lanzatech (Estados Unidos) e outros	Bioetanol, etileno e outros químicos
	Steel2Chemicals (Holanda)	Siderúrgica	Catalise	Piloto	Consórcio com ArcelorMittal (Luxemburgo), Tata Steel Europe (Reino Unido) e outros	Nafta (Para conversão a outros químicos)
Thyssenkrupp (Alemanha)	Carbon2Chem (Alemanha)	Siderúrgica	Eletrólise	Piloto	Consórcio com empresas e universidades	Metanol e outros químicos

Fonte: NESBITT adaptado (2020).

Da Costa *et al.* (2021) identificou, em seu estudo prospectivo envolvendo tecnologias de captura e uso de CO₂ visando a indústria de plásticos, cerca de 60 *players* ativos, 15 dos quais foram considerados os mais ativos de acordo com a metodologia empregada. Destas empresas analisadas, 4 já operam em larga escala, cujos produtos são metanol (Carbon Recycling International), polióis (Econic Technologies), poliuretano (Covestro) e PHA (Newlight Technologies).

Após obter uma visão geral do estado da arte, foi realizada nova busca no Google®, com novos termos, definidos a partir da experiência da primeira busca. Nesta nova busca, o objetivo era avaliar se os resultados seriam mantidos e se surgiriam novos produtos obtidos a partir de CO₂, o que impacta na elaboração da estratégia de busca.

Foi mantida a restrição para documentos a partir de 2016 e para as primeiras 5 páginas de resultados. Porém, desta vez, para cada grupo de palavras a busca foi realizada em três etapas, primeiro com todos os termos, depois com os termos de forma literal e, finalmente, restrita a arquivos em formato pdf. Os novos termos buscados foram:

- *Carbon dioxide to chemicals*
- *Carbon dioxide conversion*
- *Dioxide to chemicals*
- *Carbon dioxide conversion outlook*
- *Carbon dioxide forecasting*
- *Carbon dioxide as raw material*
- *Carbon dioxide derivatives*

O termo '*dioxide to chemicals*' mostrou os mesmos resultados de '*carbon dioxide to chemicals*'. Para '*carbon dioxide forecasting*', os resultados encontrados se referiam basicamente a emissões de CO₂ e sua concentração na atmosfera. '*Carbon dioxide derivatives*' resultou em menos de 5 páginas de resultados. '*Carbon dioxide conversion outlook*' não resultou em documentos na busca literal, apenas na busca por todos os termos e por arquivos em pdf, muitos dos quais eram documentos do tipo *review*. Os termos que retornaram resultados mais coerentes com o trabalho foram '*carbon dioxide to chemicals*', '*carbon dioxide conversion*' e '*carbon dioxide as raw material*'.

Nesta etapa da busca, foi possível confirmar as informações obtidas na busca anterior. A Figura 19 mostra o estágio de desenvolvimento da produção de diversos químicos a partir de CO₂, e as informações apresentadas podem ser validadas por outros pesquisadores como Nesbitt (2020), citada anteriormente. Além disso, surgiram novos

dados, como a produção de ácido oxálico em uma parceria da Avantium com a Liquid Light, e projetos em escala menor de produção de outros ácidos carboxílicos, como o benzóico e acrílico (THE NATIONAL ACADEMIES OF SCIENCE ENGINEERING AND MEDICINE, 2019).

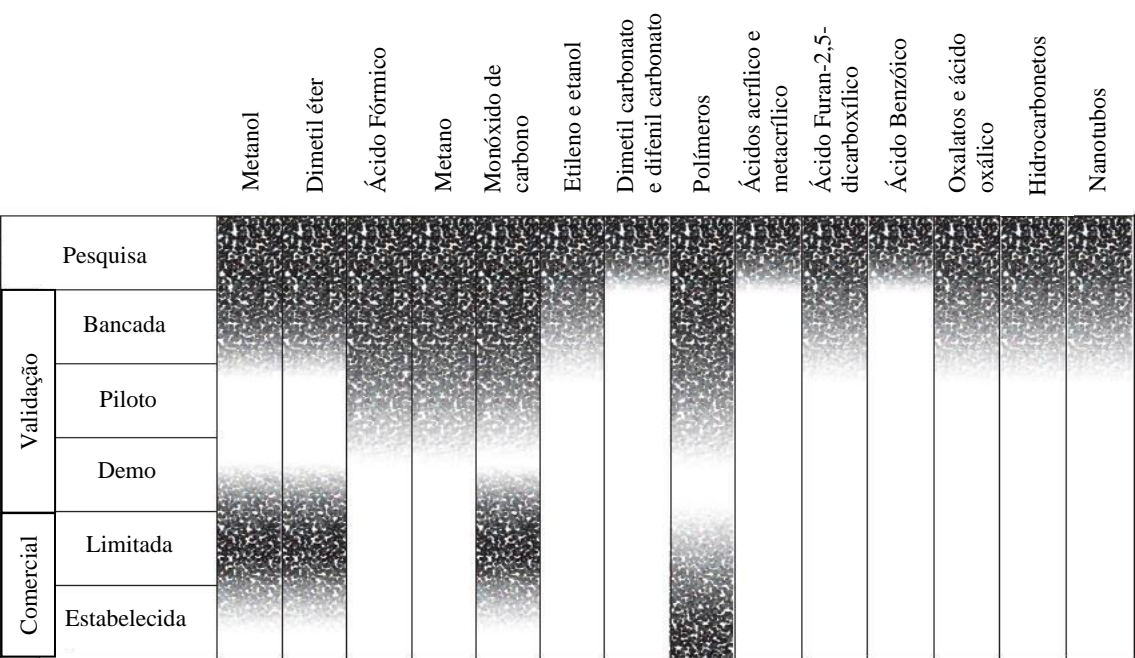


Figura 19: Estágios de desenvolvimento da pesquisa em CCU para diversos produtos.

Fonte: THE NATIONAL ACADEMIES OF SCIENCE ENGINEERING AND MEDICINE (adaptado), 2019

Os novos termos empregados na busca mostraram mais resultados de processos bioquímicos de transformação do CO₂ do que a primeira pesquisa. Cabe destacar que foram encontrados estudos envolvendo modificação genética de micro-organismos para aumentar a produtividade ou direcionar a produção (WOO, 2017).

No caso dos processos bioquímicos, a seletividade do processo é maior, permitindo a obtenção de produtos de alta especificidade, como produtos farmacêuticos, aditivos para a indústria alimentícia e pigmentos, conforme mostrado na Tabela 4 (KONDAVEETI et al., 2020). Foram encontrados desde processos enzimáticos (LONG et al., 2017) a processos envolvendo bactérias, algas e microalgas (KONDAVEETI et al., 2020). Já os processos químicos, envolvem basicamente estudos sobre catálise heterogênea e processos eletrolíticos (AL-SAYDEH et al., 2018).

Tabela 4: Produtos obtidos a partir de algas usando CO₂ como substrato.

Produtos	Aplicações	Referências
Agar	Ingrediente alimentício, aplicações biológicas/microbiológicas	Lee <i>et al.</i> , 2017
Alginatos	Aplicações médicas, indústria de papel e cosmética	Petersen <i>et al.</i> , 2008
Antioxidantes	Conservantes nas indústrias química, cosmética e de alimentos	Foo <i>et al.</i> , 2017
Betacaroteno e carotenóides	Suplemento para vitamina C e precursor de vitamina A	Fernando <i>et al.</i> , 2016
Biobutanol, bioetanol, biodiesel, biometano, biohidrogênio	Bioenergia e biocombustíveis	Xia <i>et al.</i> , 2016
Carvão vegetal	Combustão e agricultura	Nautiyal <i>et al.</i> , 2016
Químicos	Aplicações médicas e industriais	Trivedi <i>et al.</i> , 2015
Cosméticos	Produtos umectantes, antioxidantes e nutritivos	Wang <i>et al.</i> , 2015
Produtos nutricionais	Alimentação animal	Wang C. <i>et al.</i> , 2015; Mark Ibekwe <i>et al.</i> , 2017
Fertilizantes	Agricultura	Rengasamy <i>et al.</i> , 2016
Ômega 3 e ômega 6	Indústria farmacêutica	El Gamal, 2010; Samarakoon and Jeon, 2012
Alimentos	Indústria de alimentos	Vigani <i>et al.</i> , 2015
Conservantes	Indústria de alimentos	Kerdudo <i>et al.</i> , 2016; Lowe and LaLiberte, 2017
Pigmentos	Indústria têxtil	Venil <i>et al.</i> , 2013; Holkar <i>et al.</i> , 2016; Li <i>et al.</i> , 2017

Fonte: KONDAVEETI *et al.* (2020).

Como mostra a Figura 20, o *roadmap* da Global CO₂ Initiative (2016), da Universidade de Michigan, informa que, em 2016, o número de *players* envolvidos na obtenção de intermediários químicos a partir de CO₂ era o mais que o dobro do segundo e terceiro colocados, combustíveis e materiais de construção, respectivamente. Em quarto lugar, vem os processos bioquímicos envolvendo algas, seguido pela produção de polímeros.

Na Figura 21, pode-se observar que o mesmo *roadmap* mostrou o número de projetos por tipo de processo de conversão. Embora os processos químicos liderem, os processos bioquímicos tem participação importante na obtenção de produtos a partir de CO₂ (GLOBAL CO₂ INITIATIVE, 2016).

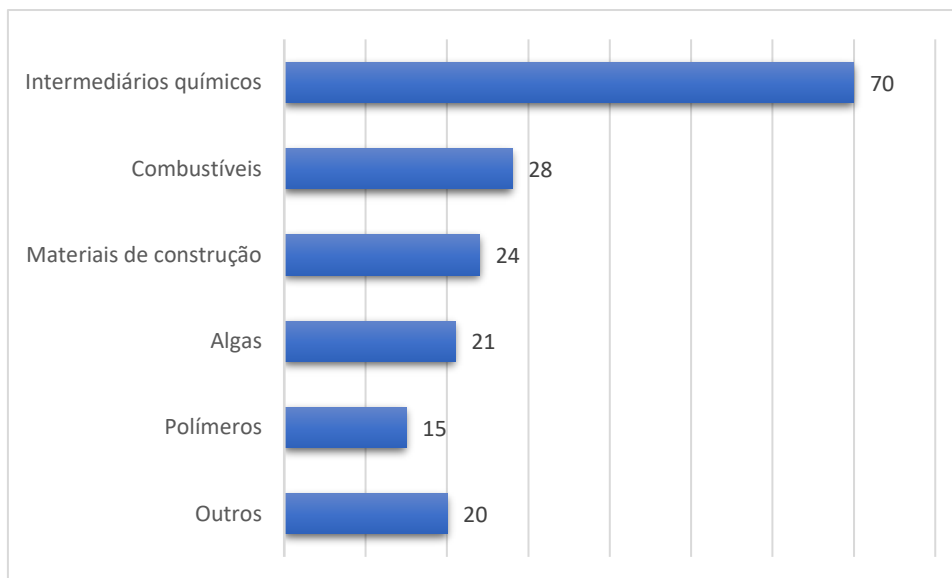


Figura 20: Número de desenvolvedores ativos por produto final.

Fonte: GLOBAL CO₂ INITIATIVE adaptado (2016).

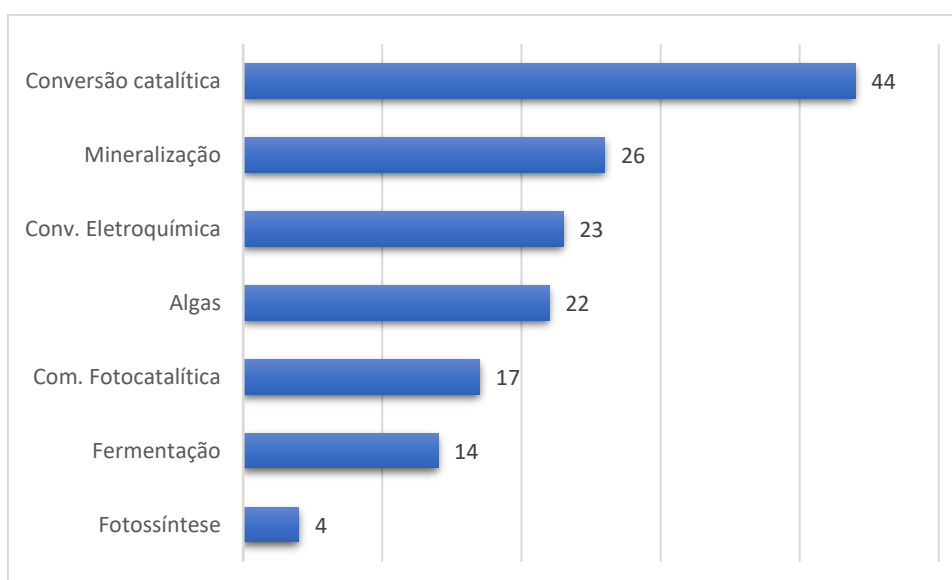


Figura 21: Número de iniciativas de conversão de CO₂ por tipo de processo.

Fonte: GLOBAL CO₂ INITIATIVE adaptado (2016).

5.2 Etapa prospectiva

5.2.1 Definição da estratégia

Após ser obtido um panorama do estado da arte na transformação química do CO₂, foi possível delinear uma estratégia de busca baseando-se nos produtos que podem ser produzidos a partir de CO₂. A partir de testes na base SCOPUS, observou-se que as buscas que traziam melhores resultados tinham no título os termos *Carbon Dioxide* ou

CO₂, pois esta restrição reduz o número de os resultados onde o CO₂ participa do processo porém não como matéria-prima.

Em seguida, foram definidas palavras-chave que sejam associadas a conversão de CO₂, como *conversion*, *transformation*, *raw material* e *feedstock*. Tais palavras foram buscadas no título, no resumo e nas palavras-chave dos artigos. Palavras como *use*, *utilization*, *re-use* foram evitadas por resultarem em muitos artigos associados a uso do CO₂ sem conversão, o que foge ao escopo do trabalho.

Finalmente, foram utilizadas palavras-chave envolvendo os produtos obtidos. No caso de produtos com alta especificidade, como produtos farmacêuticos, por exemplo, foi definido que as buscas envolveriam apenas a família de produtos, buscando no título, no resumo e nas palavras-chave. Para produtos com menor especificidade, como combustíveis, foi definido que seriam utilizadas como palavra-chave o próprio produto. Para facilitar a busca, os produtos foram divididos em grupos, considerando similaridade e também o resultado da etapa pré-prospectiva, através da qual foi possível prever quais produtos mostrariam mais resultados. Os produtos menos citados na etapa pré-prospectiva foram agrupados no Grupo 6.

A seguir, na Figura 22, é apresentado um esquema para visualização da estratégia de busca definida.

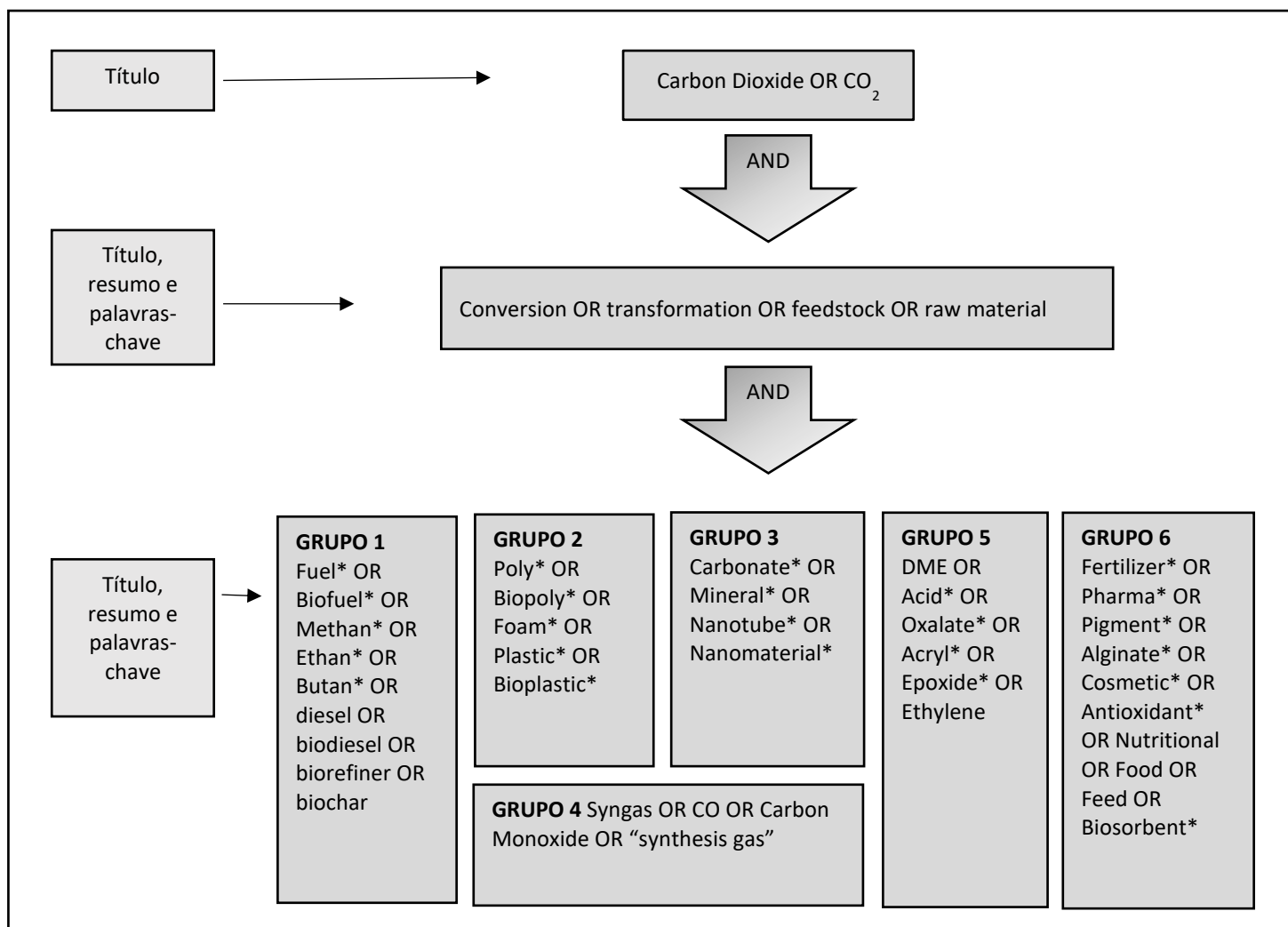


Figura 22: Esquema da estratégia de busca

Fonte: Elaboração Própria (2021)

5.2.2 Busca orientada por artigos

A pesquisa restringiu-se a documentos publicados entre 2017 e 2021, analisando um intervalo de 5 anos, pois dessa forma seria possível visualizar as tendências mais recentes. A busca foi realizada no dia 24 de setembro de 2021, portanto, os dados correspondentes ao ano de 2021 foram publicados até esta data.

As análises foram limitadas a artigos e *reviews* e, inicialmente, o número de resultados foi elevado. Avaliando os artigos encontrados, foi possível perceber que muitos resultados não correspondiam ao escopo da pesquisa e tratavam de processos em que o CO₂ estava presente mas sua atuação não era como matéria-prima. Muitos resultados tratavam de captura de CO₂ sem convertê-lo. Outro problema é o fato de que diversos artigos continham palavras-chave correspondentes a outros grupos, por exemplo,

na busca do grupo 1, apareceram artigos envolvendo produção de carbonatos, que faz parte do grupo 3. Estes artigos estavam contabilizados mais de uma vez como resultado.

Dessa forma, foi necessário limitar a pesquisa e, para cada grupo de produtos, foram excluídos os artigos contendo palavras pertencentes aos outros grupos. Por exemplo, na busca correspondente ao grupo 1, foram adicionados o operador booleano *AND NOT* e um campo para busca no título, resumo e palavras-chave. Neste campo, foram adicionadas as palavras correspondentes aos outros grupos. Este processo foi repetido para todas as buscas, em cada um dos 6 grupos de palavras-chave. O número de resultados diminuiu consideravelmente e praticamente zerou a ocorrência de artigos que não correspondiam ao escopo do trabalho.

Entretanto, ao se adotar esta estratégia muita informação é perdida. À medida que foram eliminados artigos repetidos e desinteressantes para este trabalho, mais informação relevante foi desconsiderada. Buscou-se então uma estratégia de busca que fosse um meio termo e junto ao operador *AND NOT* foi utilizado um campo para busca nas palavras-chave somente. A Figura 23 mostra, para o grupo 1, como foi adotada a estratégia do conectivo *AND NOT*.

Search within Article title	Search documents * "carbon dioxide" or co2
AND	
Search within Article title, Abstract, Keywords	Search documents conversion or transformation or "raw material" or feedstock
AND	
Search within Article title, Abstract, Keywords	Search documents fuel or biofuel or methan* or ethan* or butan* or diesel or biodiesel or biorefiner or biochar
AND NOT	
Search within Keywords	Search documents poly* or biopoly* or foam* or plastic* or bioplastic* or carbonate* or mineral* or nanotube* or nanomaterial* or DME or acic
Published from 2017	To 2021

Figura 23: Estratégia de busca adotada para o Grupo 1 no Scopus.

Fonte: Elaboração própria no SCOPUS (2021)

Não foi possível eliminar completamente os artigos que não correspondem ao escopo do trabalho, nem os artigos repetidos que aparecem como resultado em mais de um grupo. Admitiu-se que esta é uma limitação da estratégia de busca utilizada e que existe uma margem de erro. A estratégia foi adotada de forma a minimizar essa margem e que fosse possível analisar os resultados num contexto global. Ao final do trabalho, no

anexo1, estão catalogadas em uma tabela o mecanismo de busca exato para cada grupo de palavras-chave.

Após a captação dos artigos, procedeu-se as análises em escala Macro, Meso e Micro, conforme definido na metodologia.

5.2.2.1 Análise Macro

- Palavras-chave

Na tabela 5, estão reunidos o número de artigos encontrados a partir das palavras-chave de cada grupo pré-definido.

Tabela 5: Número de resultados encontrado para cada grupo de palavras-chave pré-definido

Grupo de palavras-chave	Número de documentos encontrados (2017-2021)
Grupo 1	1.021
Grupo 2	284
Grupo 3	448
Grupo 4	401
Grupo 5	141
Grupo 6	87
Total	2382

Fonte: Elaboração própria a partir de dados da base SCOPUS (2021).

Como demonstrado na Figura 23, o Grupo 1, composto por combustíveis e hidrocarbonetos, corresponde a maior parte dos artigos encontrados, com mais que o dobro de resultados do que o Grupo 3, segundo colocado. O Grupo 3, dos carbonatos, minerais e nanomateriais apresenta um número de resultados próximo ao Grupo 4, que contém monóxido de carbono e gás de síntese. A produção de monóxido ocorre por este ser um componente do gás de síntese, então os dois produtos podem ser enquadrados como um único nicho de interesse. O Grupo 4, dos polímeros, é o quarto grupo com maior número de resultados. Já os Grupos 5 e 6, apresentaram o menor retorno em resultados na busca realizada.

Estes dados são importantes por indicarem que os esforços em produção de artigos envolvendo transformação de CO₂, nos últimos 5 anos, tem se concentrado na produção de combustíveis, hidrocarbonetos, carbonatos, minerais, nanomateriais, e gás

de síntese. Os resultados confirmam o que foi indicado pela etapa pré-prospectiva. O número de menções ao grupo 1, de fato, foi superior aos demais, e os produtos dos grupos 5 e 6 foram mencionados em menor escala pelos autores estudados previamente na pré-prospecção.

Como o grupo 6 apresentou poucos resultados, foi possível a partir da análise superficial perceber que sua contribuição era pouco relevante, pois poucos artigos se enquadravam dentro do desejado. Dessa forma, o Grupo 6 foi excluído das análises.

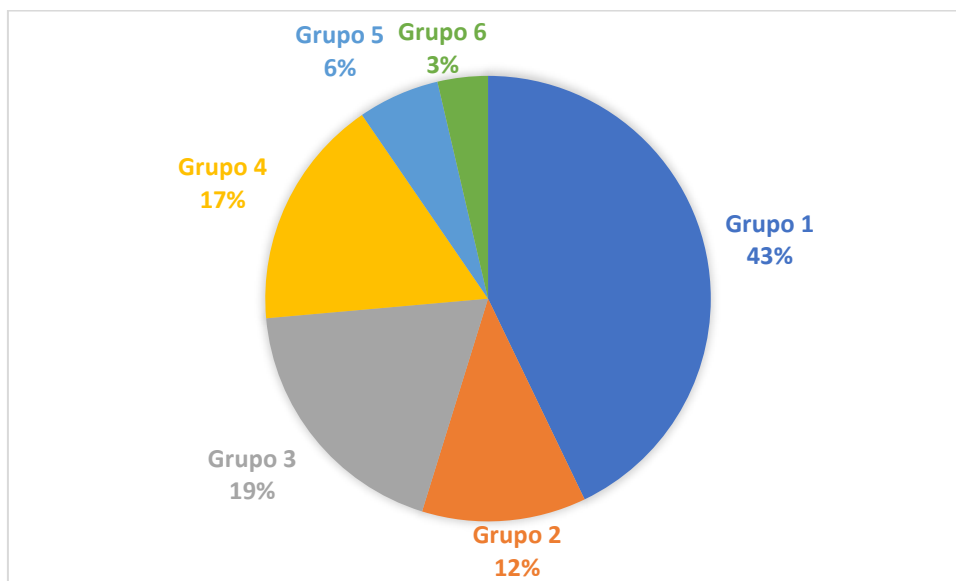


Figura 23: Resultados encontrados por grupo (em porcentagem)

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Scopus (2021).

- Tipos de Documento

Através dos dados que a própria plataforma fornece, foi possível obter a informação da quantidade de artigos e revisões encontrados para cada grupo, de acordo com a estratégia de busca utilizada. A Figura 24 mostra o percentual de artigos e reviews encontrados para cada grupo de produtos pesquisado.

Nota-se que, para todos os grupos, o percentual de artigos responde pela grande maioria entre os resultados. O grupo 1, dos combustíveis e hidrocarbonetos é o que apresenta maior percentual de trabalhos de revisão nos resultados encontrados. O grupo com menor percentual é o grupo 4, do gás de síntese e monóxido de carbono.

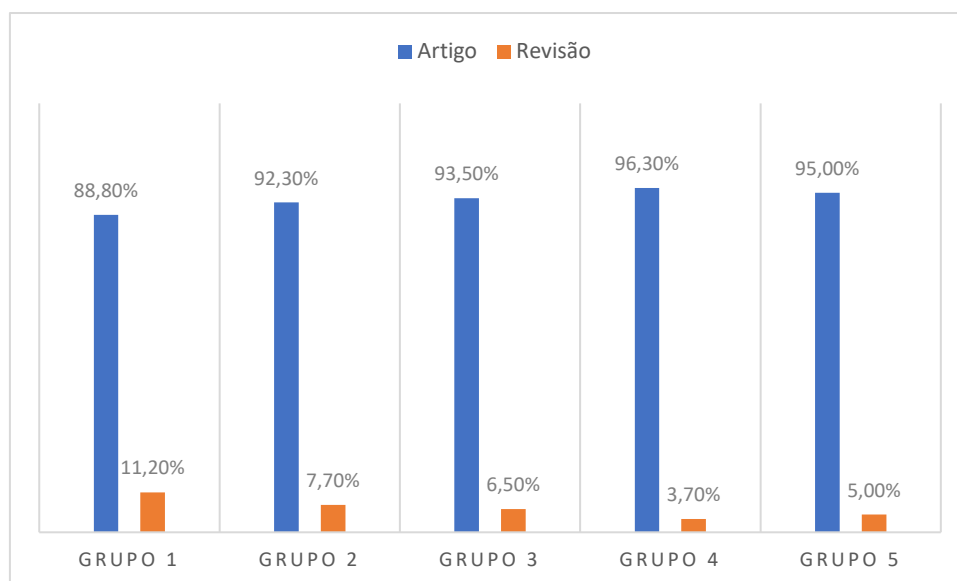


Figura 24: Tipos de documentos por grupo (em porcentagem)

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Scopus (2021).

- País

Analizando os artigos por país, foi possível obter o gráfico expostos nas Figura 25 a 29, seguindo a ordem por Grupo de produtos delineada previamente. Deve-se ressaltar que muitos estudos são realizados em parceria por pesquisadores de mais de um país. A plataforma Scopus não detalha os estudos realizados em parceria, mas identifica quantos estudos contém autores de determinado país.

Foram selecionados os 10 países mais relevantes em termos de produção científica, para a comparação. A primeira observação a ser realizada é que a China domina a produção de artigos científicos quando se trata de conversão do CO₂, independente do produto que será obtido. Em segundo lugar, os Estados Unidos, apresenta menos da metade da produção científica da China. Ambos os países estão entre os maiores emissores de CO₂.

Alguns países figuram entre os 10 mais relevantes para todos os grupos. São eles: Alemanha, Espanha, Coreia do Sul e Japão. O Canadá e o Reino Unido figuram em quase todos os grupos, com exceção do Grupo 5, correspondente a produtos como DME, ácidos, oxalatos, acrilatos e etileno.

No Grupo 1, dos combustíveis e hidrocarbonetos, destaca-se a presença da Malásia e da Austrália, como países mais relevantes. A Ásia é um continente de bastante relevância na produção científica acerca do tema aqui estudado. Além dos já citados Japão, Coreia do Sul e Malásia, a Índia tem participação significativa na produção de artigos

envolvendo os produtos dos Grupos 2 (polímeros), 3 (carbonatos e minerais) e 5 (DME e outros), sendo que no Grupo 3, o país figura como o terceiro país de maior relevância e o quarto, no Grupo 5.

Entre os países asiáticos de relevância figuram Irã, Taiwan e Singapura, para o Grupo 5. Já entre os países europeus, além de Alemanha, Reino Unido e Espanha, França e Itália figuram entre os mais relevantes para o Grupo 3, no caso da França e Grupos 4 e 5, no caso da Itália.

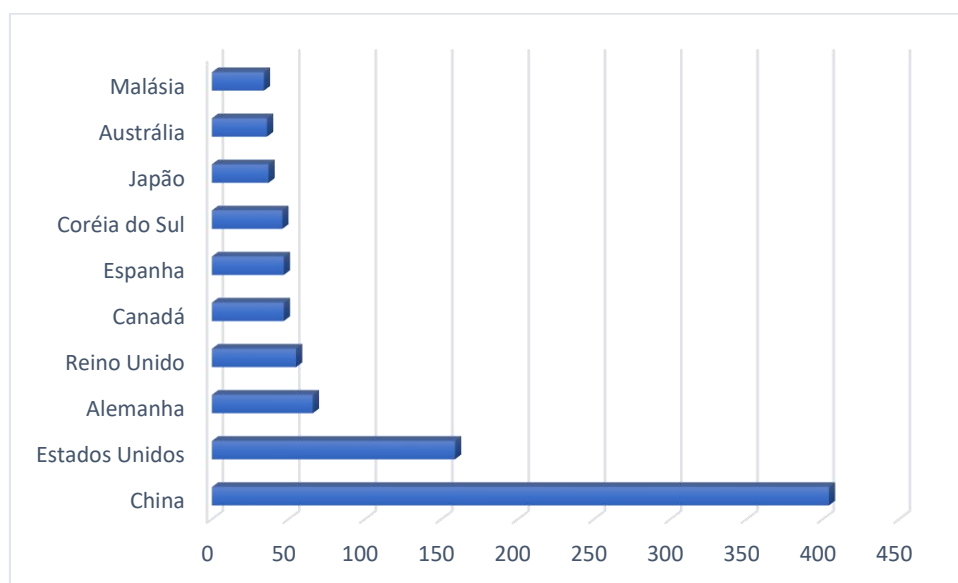


Figura 25: Número de artigos por país para o Grupo 1.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Scopus (2021).

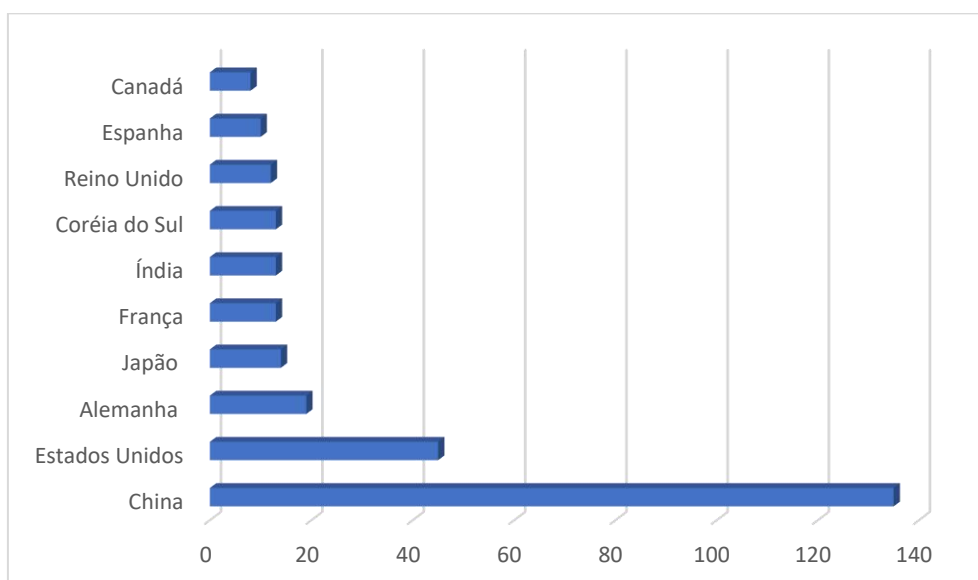


Figura 26: Número de artigos por país para o Grupo 2.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Scopus (2021).

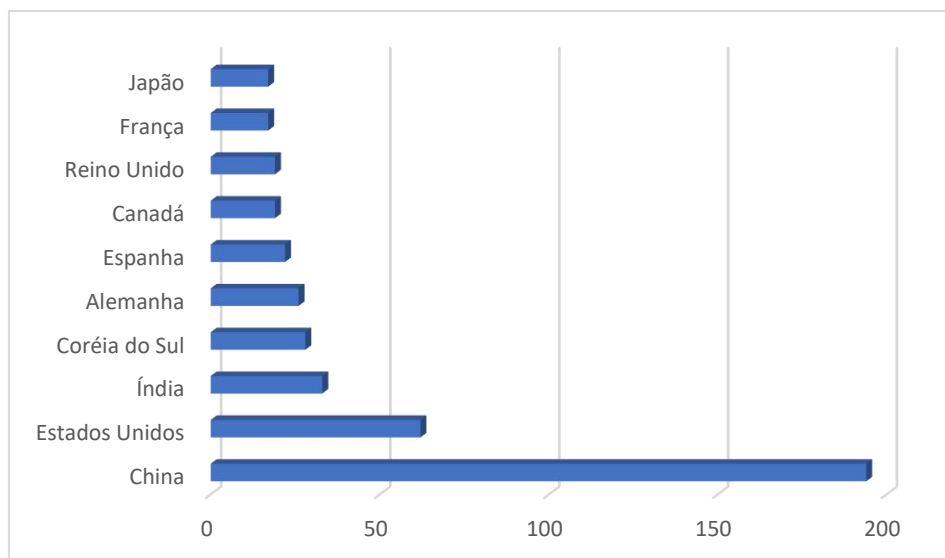


Figura 27: Número de artigos por país para o Grupo 3.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Scopus (2021).

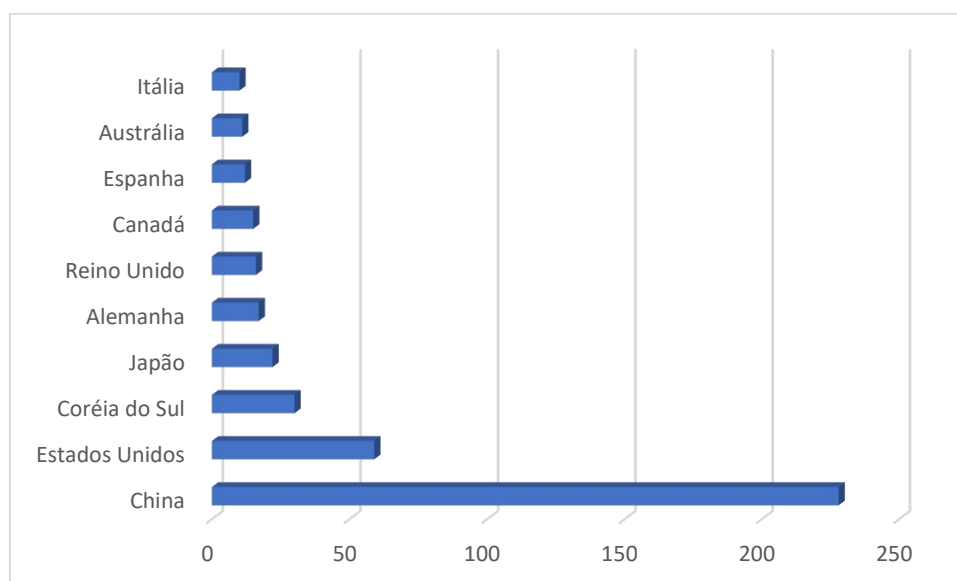


Figura 28: Número de artigos por país para o Grupo 4.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Scopus (2021).

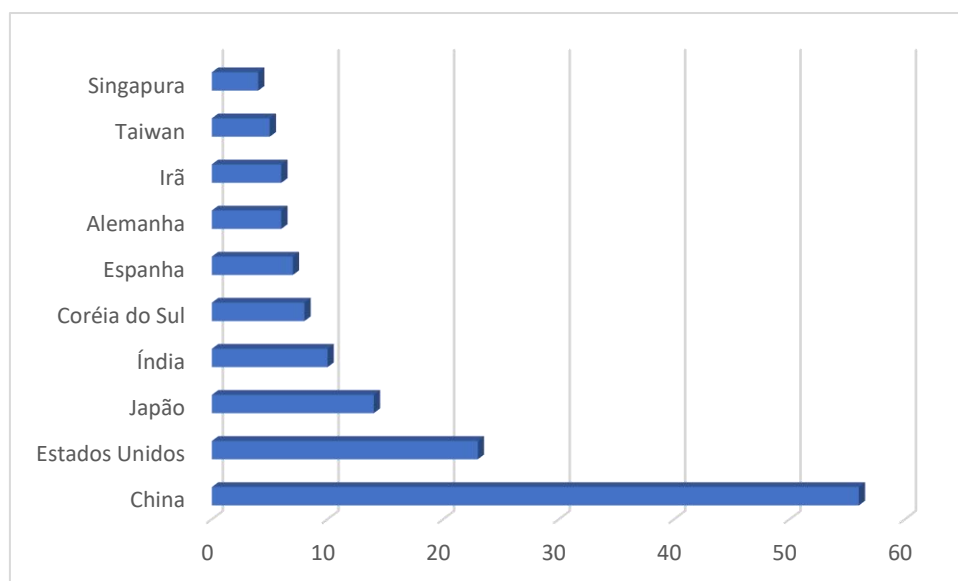


Figura 29: Número de artigos por país para o Grupo 5.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Scopus (2021).

- **Ano de publicação do artigo**

Foi realizada a análise por ano de publicação do artigo, entretanto, deve-se ressaltar que a busca foi realizada em setembro de 2021. Nas Figura 30 a 34, encontram-se os gráficos de número de artigos publicados por ano entre 2017 e setembro de 2021.

Para o Grupo 1, observou-se um aumento no número de artigos até 2019 seguido de queda em 2020. Para 2021, apesar dos dados ainda estarem incompletos, é possível que o ano de 2021 supere ou se iguale ao de 2020, visto que o Grupo 1 é de maior intensidade em produção científica. No caso do Grupo 2, dos polímeros, observou-se o contrário. Até 2019, a produção científica estava em queda, sendo revertida em 2020. Ainda não é possível prever se o número de artigos em 2021 irá igualar ou superar o de 2020.

No Grupo 3, dos carbonatos e minerais, o número de artigos cresceu continuamente e provável que a tendência se mantenha em 2021. O mesmo ocorre para o Grupo 4, após uma pequena redução em 2018, em relação a 2017, a produção científica segue crescendo, com alta probabilidade de se manter em crescimento para 2021.

O Grupo 5 é o único que apresenta comportamento constante entre 2017 e 2020, se mantendo em queda, porém na data da pesquisa, os dados de 2021 já estavam a 1 artigo de atingir os de 2020. Analisando as tendências de todos os Grupos, é provável que todos apresentem crescimento na produção científica em 2021. Ainda que o resultado de 2021 não se iguale ao de 2020, o Grupo 1 se mantém como sendo o de maior interesse na

comunidade científica, o que se reflete na intensa produção de artigos científicos a respeito.

O Grupo 1, que envolve combustíveis, está diretamente ligado ao CO₂, visto que este é um ramo da indústria que segue como um dos maiores geradores de gás carbônico, tanto durante a produção quanto em seu consumo pelo setor de transportes, conforme mostrado na revisão bibliográfica deste trabalho. Este fato aumenta o interesse da comunidade científica em encontrar soluções que mitiguem a intensa produção de CO₂ pelo setor.

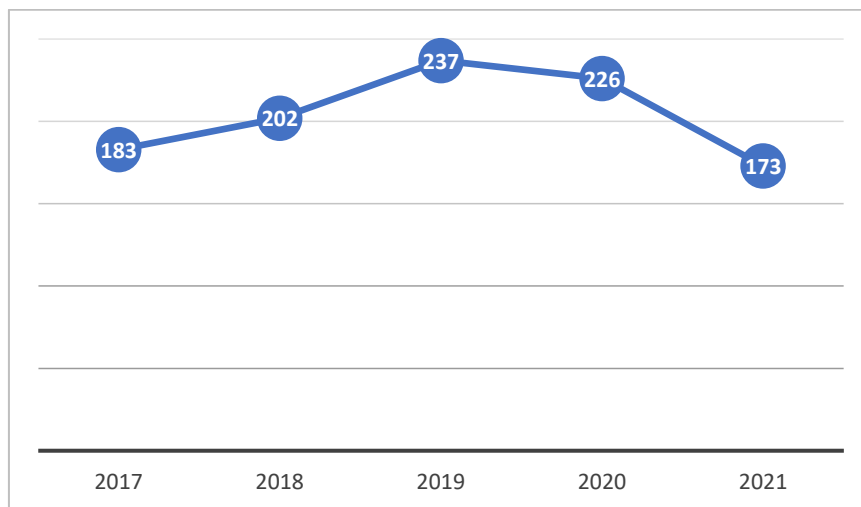


Figura 30: Número de artigos por ano entre 2017 e 2021 para o Grupo 1.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Scopus (2021).

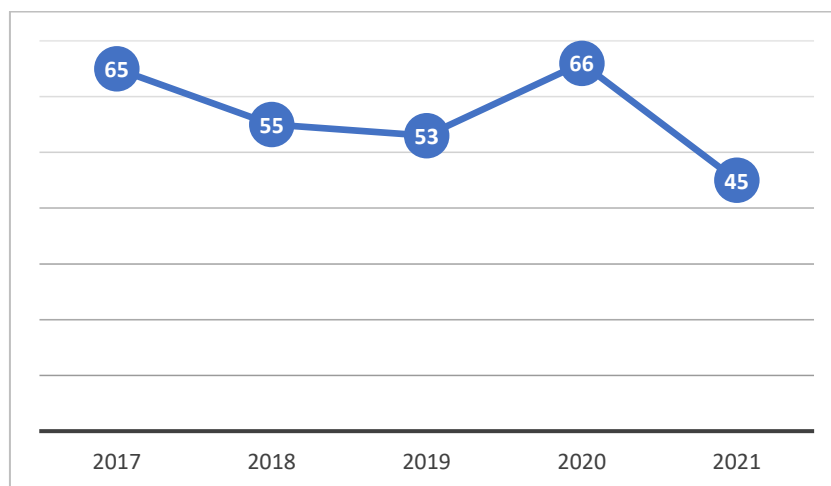


Figura 31: Número de artigos por ano entre 2017 e 2021 para o Grupo 2.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Scopus (2021).

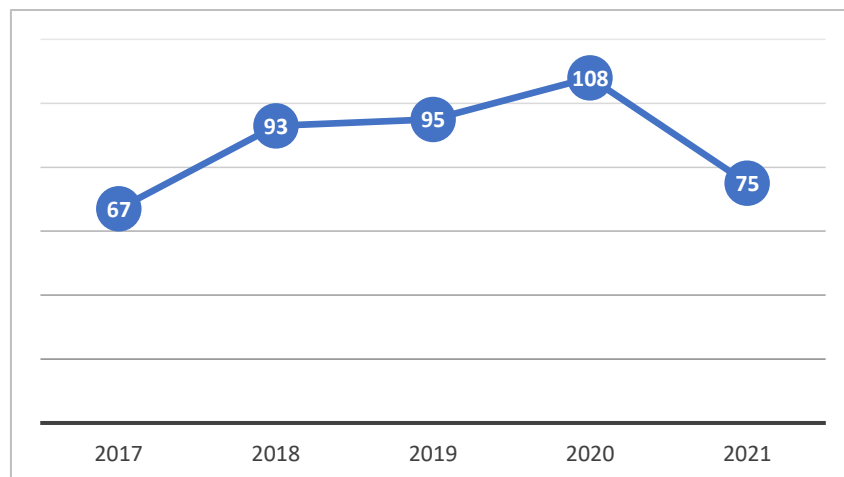


Figura 32: Número de artigos por ano entre 2017 e 2021 para o Grupo 3.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Scopus (2021).

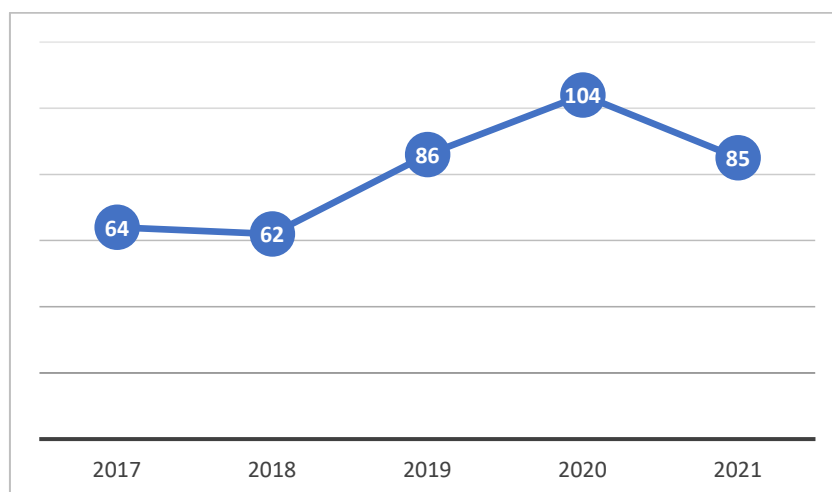


Figura 33: Número de artigos por ano entre 2017 e 2021 para o Grupo 4.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Scopus (2021).

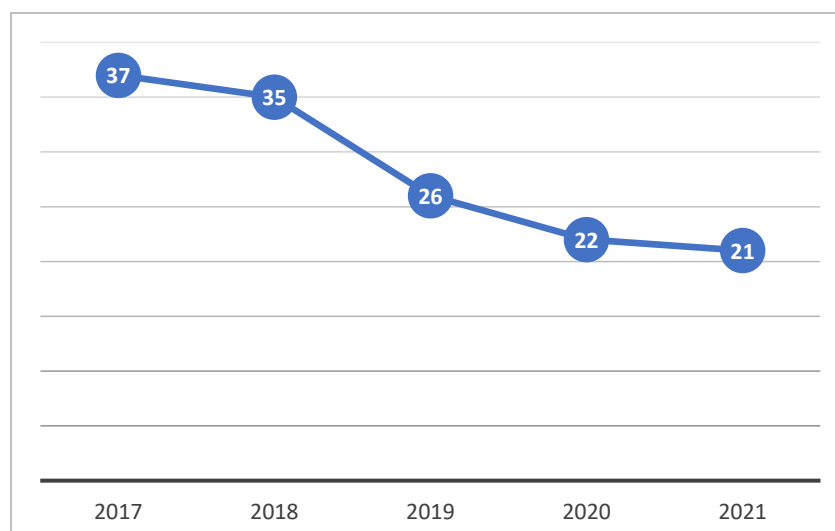


Figura 34: Número de artigos por ano entre 2017 e 2021 para o Grupo 5.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Scopus (2021).

5.2.2.2 Análise Meso

- Afiliações

Define-se como afiliações a origem dos autores dos artigos (Universidade, Centros de Pesquisa, Empresas). As Figuras 35 a 39 mostram as 10 afiliações com maior produção de artigos para cada grupo de produtos avaliados. E as Figura 40 mostra o percentual entre as afiliações mais relevantes para cada classificação, por grupo (Universidade, Centro de Pesquisa Público e Governo).

Os três maiores produtores de artigos se repetem para todos os grupos, apenas se revezando nas colocações. Os três pertencem a China, sendo que um deles é um Centro de Pesquisa Público (Chinese Academy of Sciences), o outro, uma unidade do governo chinês (Ministry of Education China) e o terceiro, uma universidade (University of Chinese Academy of Sciences).

Para o Grupo 1, percebe-se que 7 das 10 instituições mais relevantes são chinesas. Fora da China, uma universidade canadense (University of Toronto) e um instituto de pesquisa francês (CNRS Centre National de la Recherche Scientifique) também se destacam como relevantes. Uma universidade suíça (ETH Zürich) se destacou neste grupo, porém, a Suíça não figurou entre os 10 países mais relevantes.

Quando se avalia a participação percentual das instituições, analisando a Figura 40, observa-se que existe uma distribuição equilibrada entre universidades (45%) e

centros de pesquisa financiados pelo governo (42%). O próprio governo chinês tem uma participação menor (12%) através do financiamento de seu Ministério da Educação.

Para o Grupo 2, a única instituição fora da China que figura entre as mais relevantes é o centro de pesquisa francês CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique), que é uma instituição pública, como mostra a Figura 41. Avaliando-se a participação das instituições, na Figura 40, observa-se que a atividade dos centros de pesquisa é mais intensa (51%) que das universidades (37%) e o governo mantém uma participação menor (12%).

No caso do Grupo 3, observa-se na Figura 37 que 8 das 10 instituições mais relevantes são chinesas. O instituto francês CNRS volta a marcar presença e outra instituição se apresenta como relevante, a universidade americana The George Washington University. Para este grupo, 49% dos artigos publicados pelas 10 instituições mais ativas são produzidos por Universidades. Em comparação, 36% são publicados por centros de pesquisa, como observado na Figura 40.

No grupo 4, todas as instituições relevantes são chinesas, exceto a Kyoto University, do Japão, como pode ser notado na Figura 48. A maior participação na produção de artigos é de universidades (51%), seguidos pelos centros de pesquisa chineses (27%) e finalmente pelos artigos publicados pelo Ministério da Educação chinês (22%).

Finalmente, para o Grupo 5, pode ser observado na Figura 49 que 7 das 10 instituições mais relevantes são chinesas, duas são universidades japonesas (Osaka City University e Tokyo Institute of Technology) e outra é um centro de pesquisa financiado pelo governo indiano (Central Salt and Marine Chemicals Research Institute India). Para este grupo de produtos, os centros de pesquisa (45%) superam as universidades (35%) em termos de produção de artigos, no caso das instituições mais relevantes.

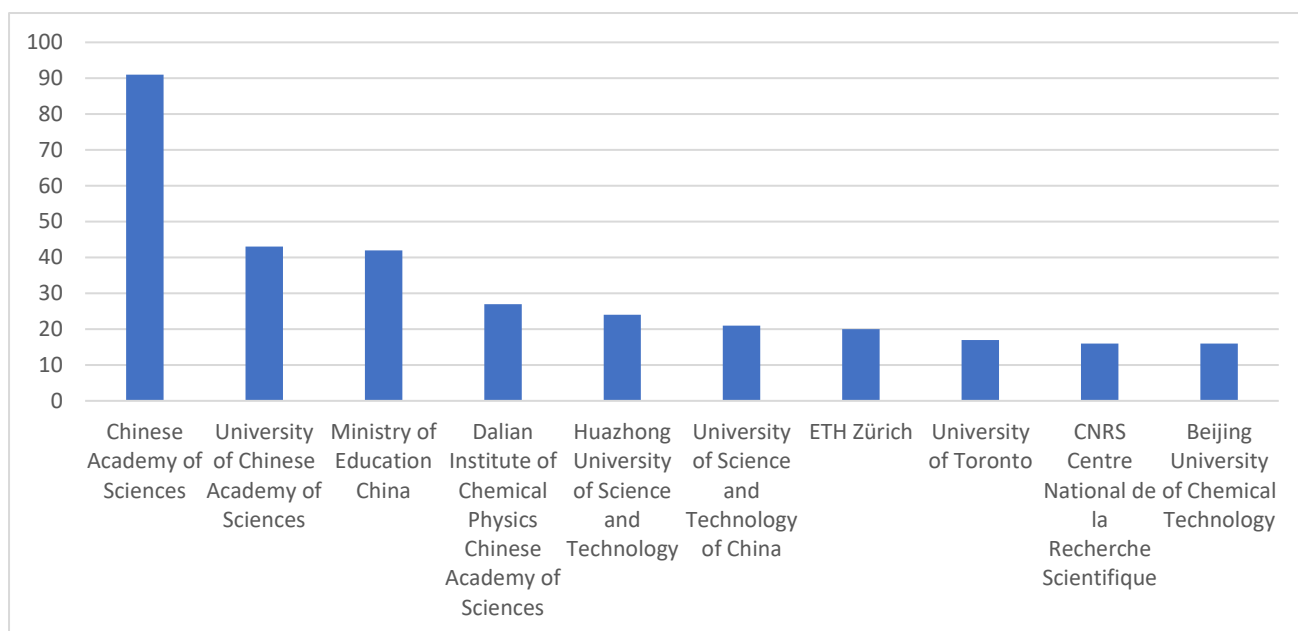


Figura 35: Número de artigos por afiliação, para os 10 mais relevantes, entre 2017 e 2021 (Grupo 1).

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Scopus (2021).

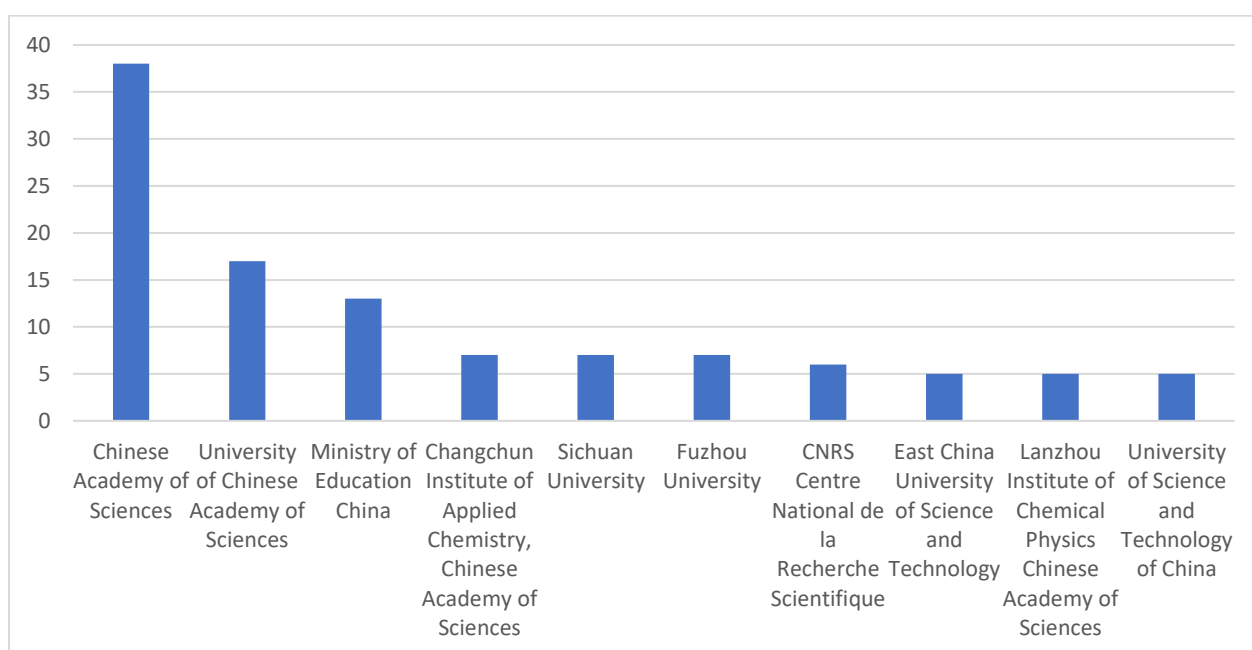


Figura 36: Número de artigos por afiliação, para os 10 mais relevantes, entre 2017 e 2021 (Grupo 2).

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Scopus (2021).

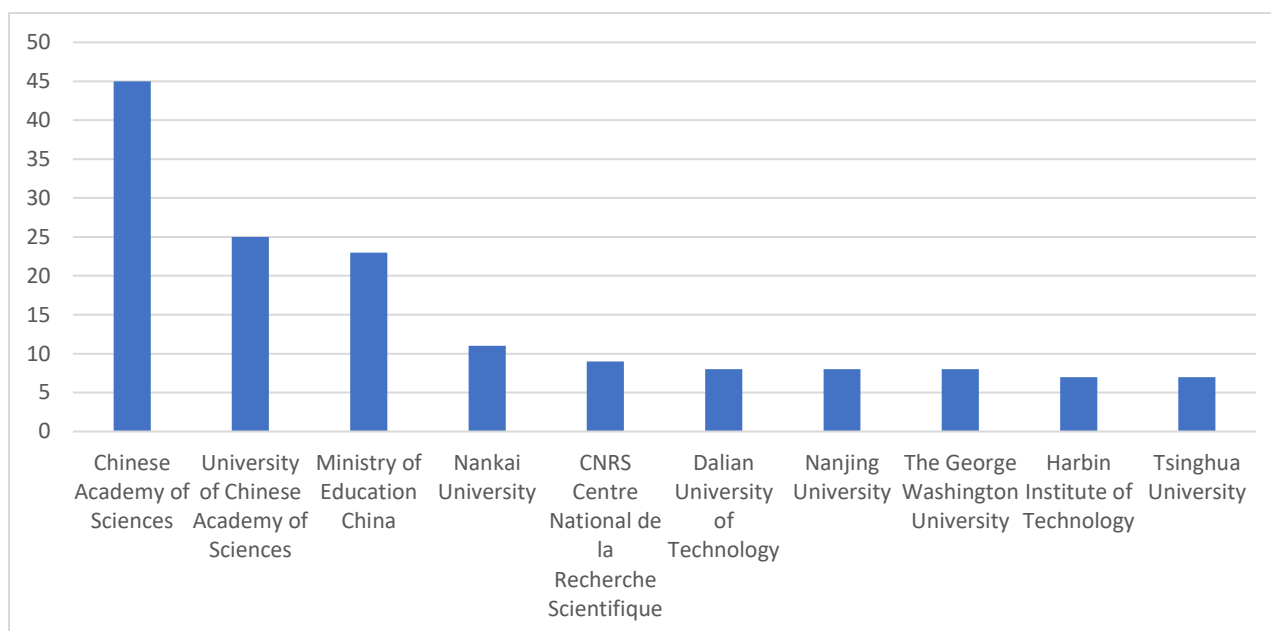


Figura 37: Número de artigos por afiliação, para os 10 mais relevantes, entre 2017 e 2021 (Grupo 3).

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Scopus (2021).

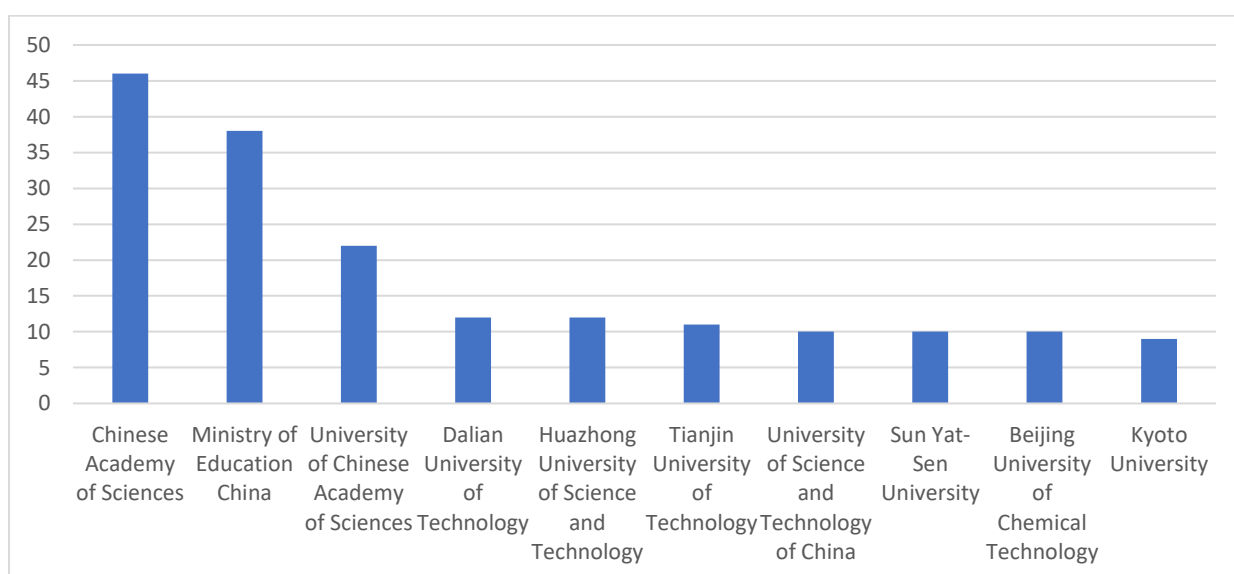


Figura 38: Número de artigos por afiliação, para os 10 mais relevantes, entre 2017 e 2021 (Grupo 4).

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Scopus (2021).

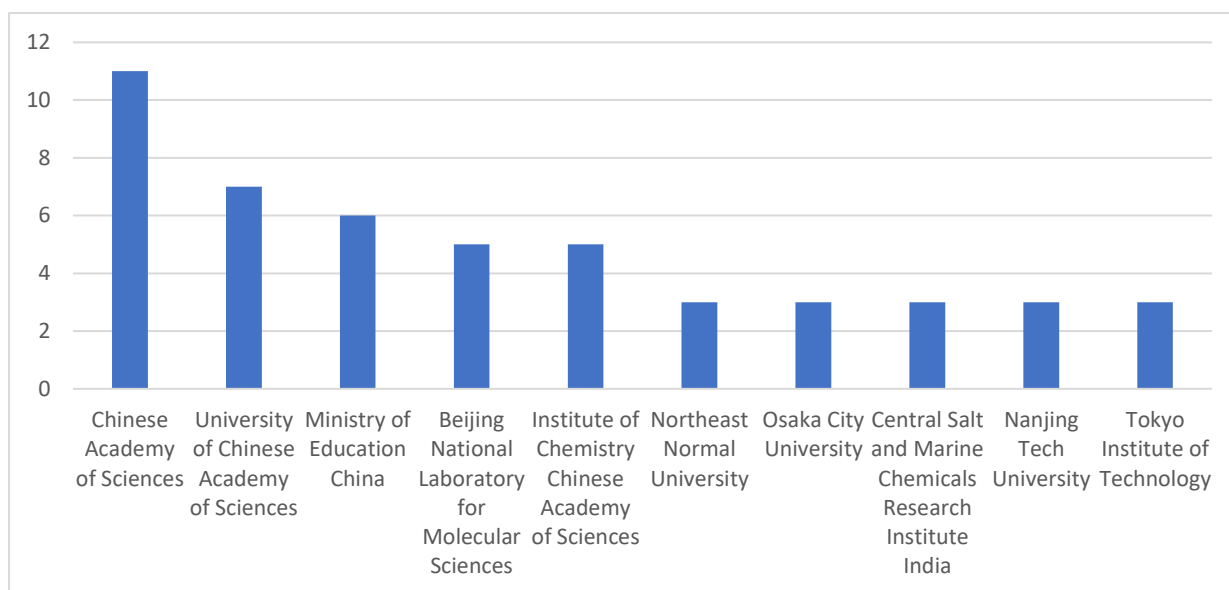


Figura 39: Número de artigos por afiliação, para os 10 mais relevantes, entre 2017 e 2021 (Grupo 5).

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Scopus (2021).

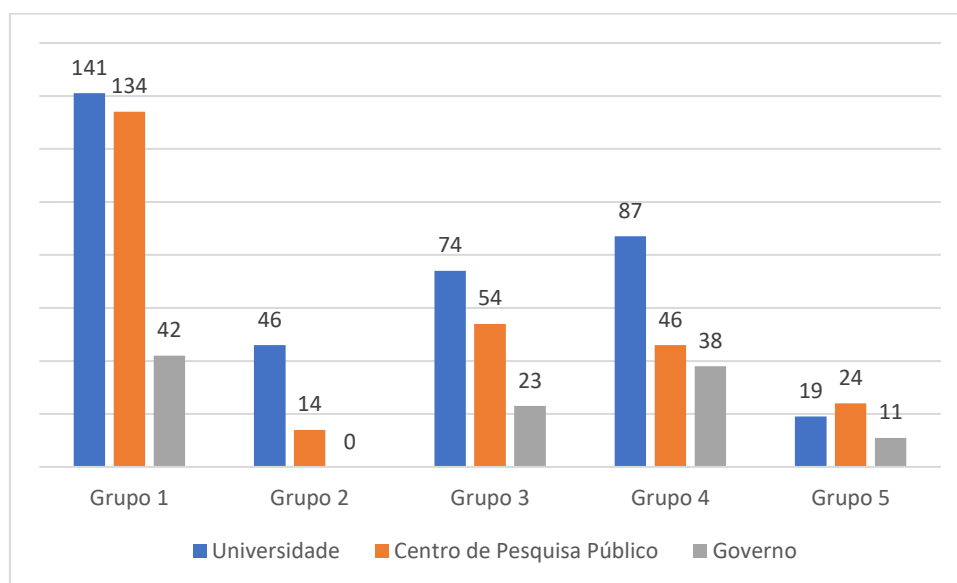


Figura 40 : Número de artigos por tipo de afiliação, para cada grupo, entre 2017 e 2021.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Scopus (2021).

- Área da pesquisa

A plataforma Scopus fornece a informação do número de artigos publicados por área de estudo. Com estes dados, foi possível construir os gráficos das Figuras 41 a 45, onde é possível visualizar o percentual de artigos encontrados por área de pesquisa. As áreas de estudo com maior número de artigos publicados são as áreas de Química e Engenharia Química, para todos os grupos estudados.

Para o Grupo 1, que engloba produtos como combustíveis e hidrocarbonetos, também apresentam grande número de artigos publicados as áreas de Energia (16%), Ciências Ambientais (10%) e Ciência dos Materiais (10%), em ordem decrescente, como mostrado na Figura 41. No Grupo 2, a área de Ciência dos Materiais apresenta a terceira maior produção científica (17%), próxima a de Engenharia Química (19%), que ocupa o segundo lugar.

No caso do Grupo 3, as áreas de Ciência dos Materiais (12%), Ciências Ambientais (11%) e Energia (10%), completam o quadro das cinco áreas mais relevantes. Para o Grupo 4, novamente as áreas de Energia (13%), Ciência dos Materiais (10%) e Ciências Ambientais (9%), estão entre as cinco mais relevantes. Também é o caso do Grupo 5, porém mudando os percentuais para 12% (Ciências Ambientais), 10% (Ciência dos Materiais) e 8% (Energia).

Observou-se pouca variação entre as áreas relevantes em produção científica para todos os grupos pesquisados. É importante observar que a área de Ciência dos Materiais concentra, principalmente, estudos relacionados a catalisadores. Outra informação relevante, é que a área de Bioquímica, Genética e Biologia Molecular, embora responda por um percentual pequeno, está presente em todos os Grupos. Além disso, foi possível perceber por observação das primeiras páginas de resultados que nas outras áreas estão presentes estudos relacionados a processos bioquímicos, porém em menor quantidade.

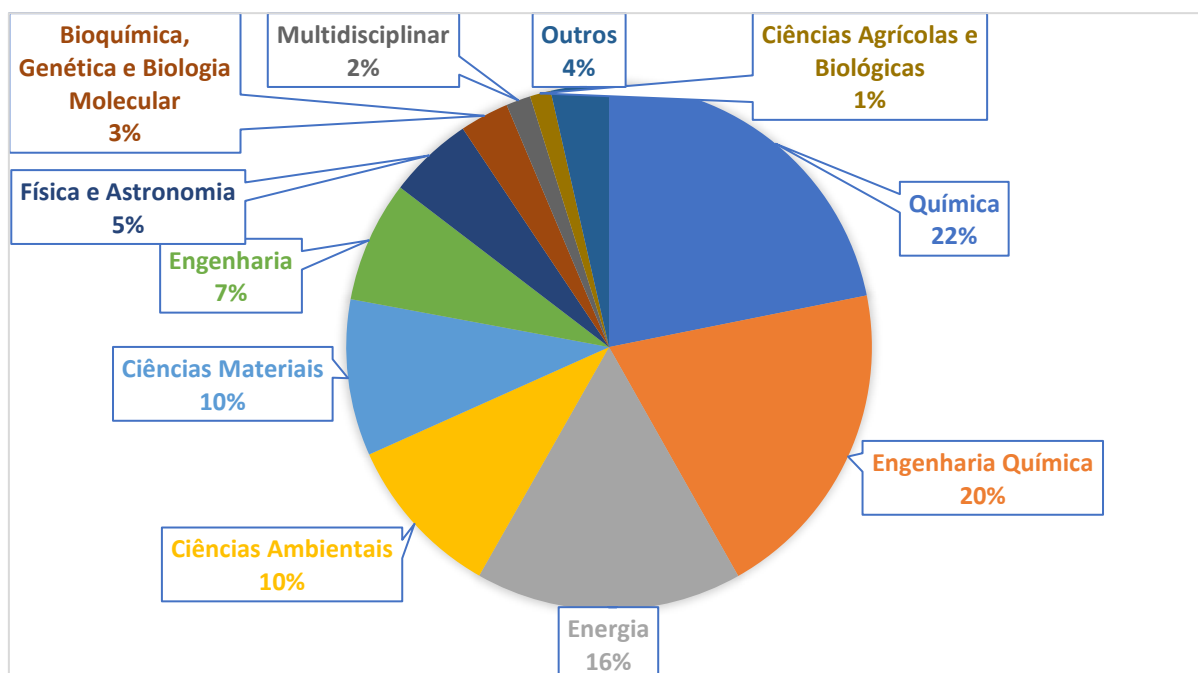


Figura 41: Percentual de artigos por área de estudo, entre 2017 e 2021 (Grupo 1).

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Scopus (2021).

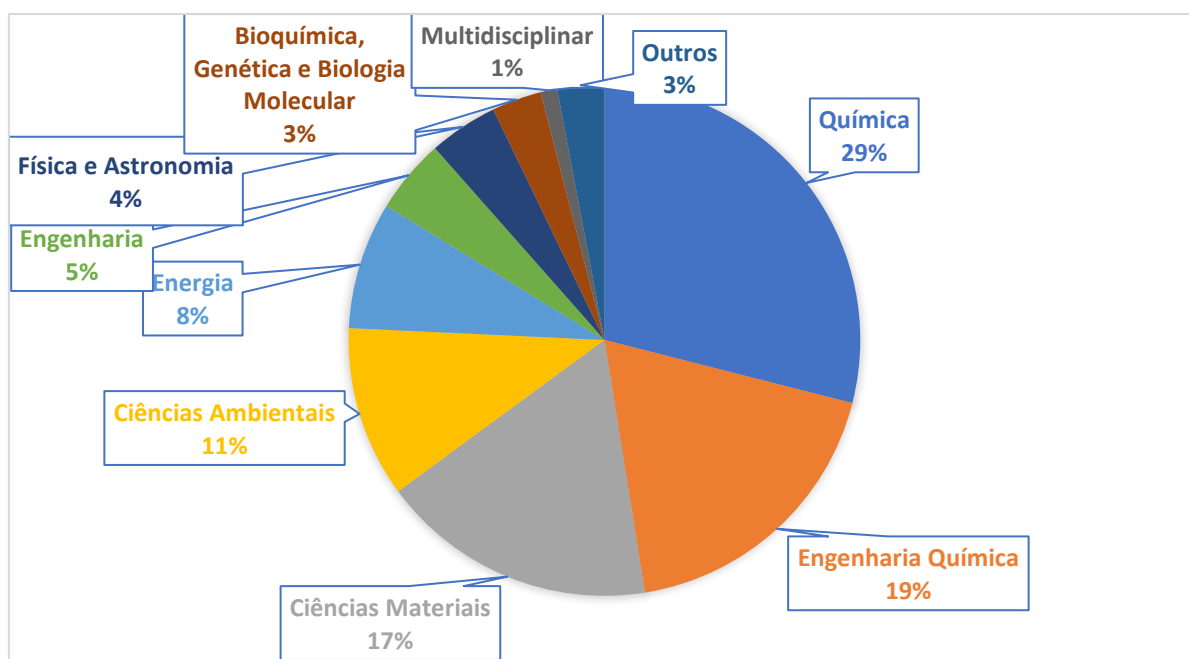


Figura 42: Percentual de artigos por área de estudo, entre 2017 e 2021 (Grupo 2).

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Scopus (2021).

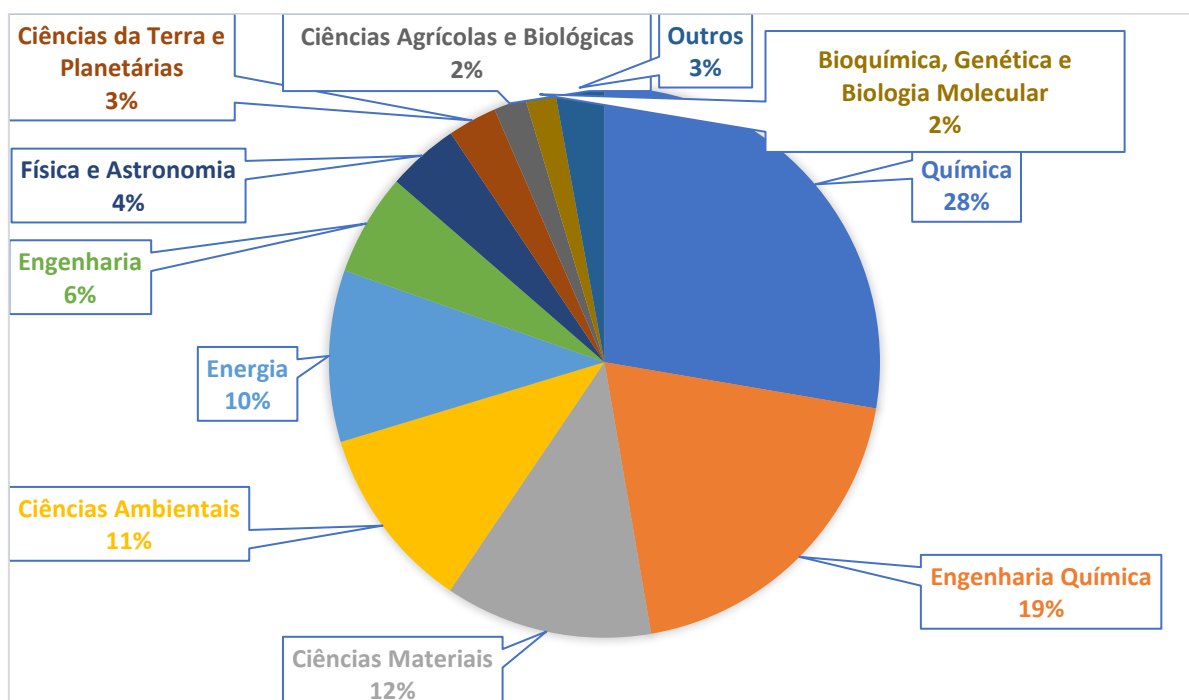


Figura 43: Percentual de artigos por área de estudo, entre 2017 e 2021 (Grupo 3).

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Scopus (2021).

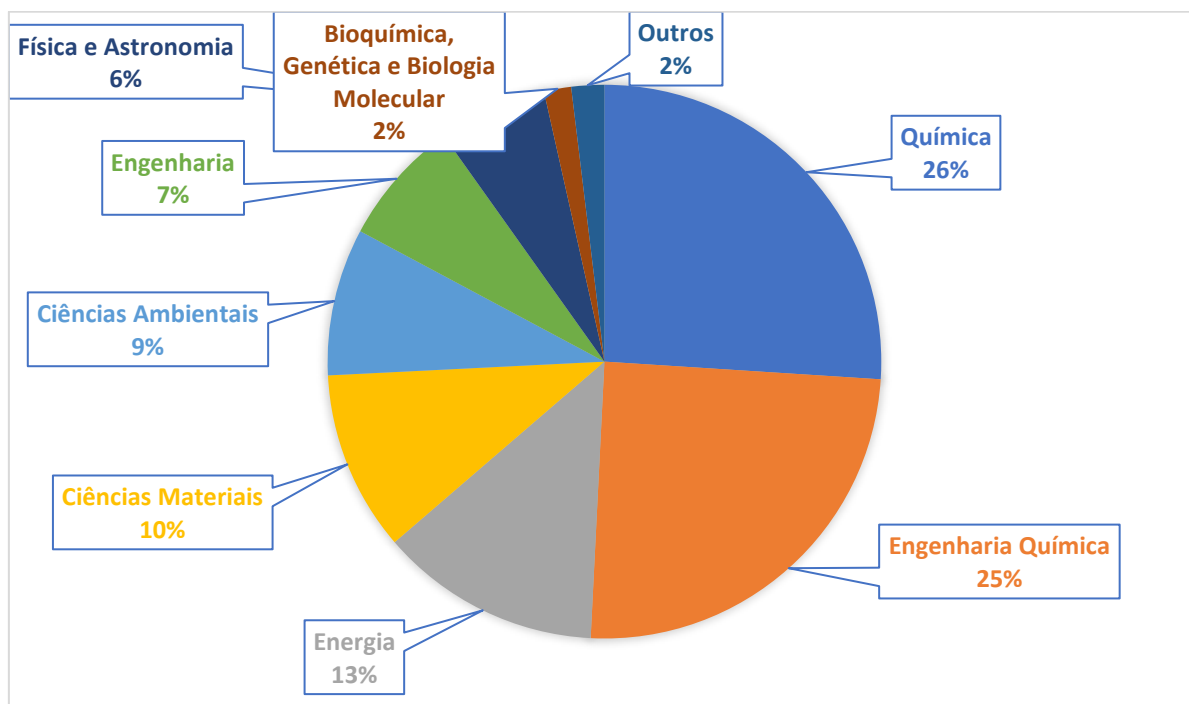


Figura 44: Percentual de artigos por área de estudo, entre 2017 e 2021 (Grupo 4).

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Scopus (2021).

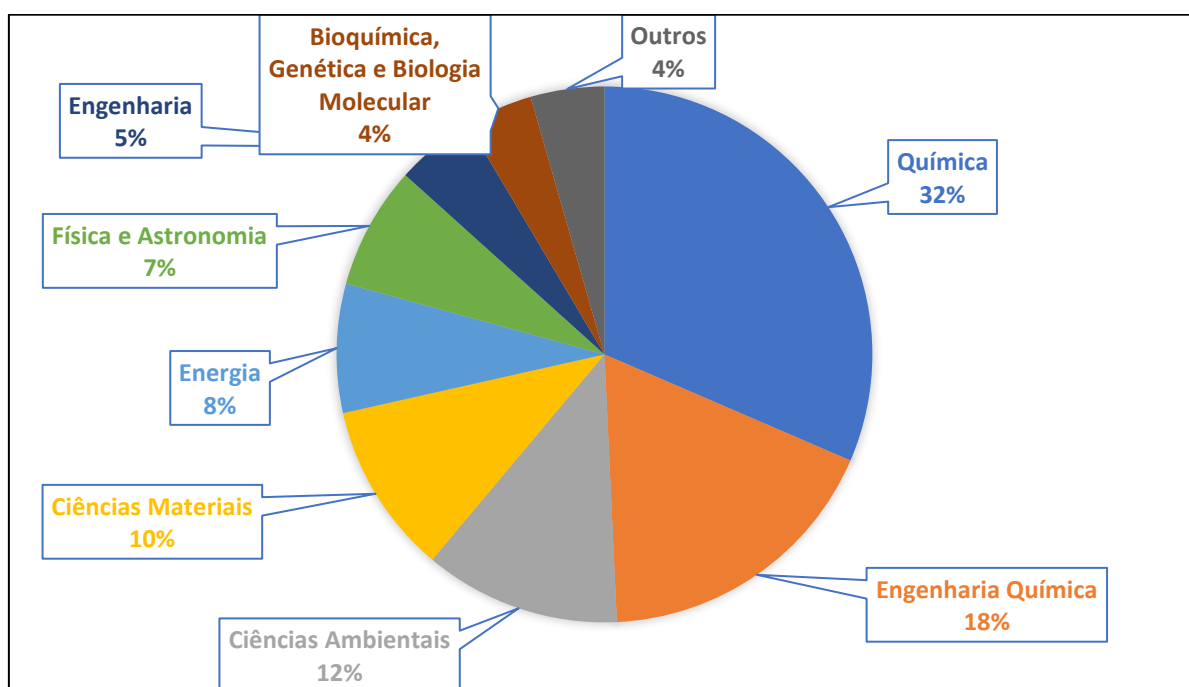


Figura 45: Percentual de artigos por área de estudo, entre 2017 e 2021 (Grupo 5).

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Scopus (2021).

5.2.2.3 Análise Micro

Devido ao volume de resultados, foi necessário limitar a quantidade de artigos para realizar a análise mais profunda. Decidiu-se limitar o número em 100 artigos. Inicialmente, a escolha óbvia seria analisar 20 artigos por grupo. Porém, ao se comparar o Grupo 1, com mais de 1.000 artigos e o Grupo 5, com apenas 141, podemos perceber que a produção científica para cada grupo de produtos estudado, varia consideravelmente. No Grupo 5, tem-se menos de 15% do número de resultados do Grupo 1. Caso fossem avaliados um número igual de artigos para cada grupo, o resultado poderia ser tendencioso, uma vez que a produção tecnológica para a obtenção de metanol a partir de CO₂ não é a mesma que a de polímeros, por exemplo.

Então, a estratégia de se limitar igualmente o número de artigos para realizar a análise micro não pode ser dividindo igualmente o número de artigos. Optou-se portanto, por fazer uma seleção proporcional. Se o Grupo 1 resultou em 45% do total de artigos encontrado neste trabalho, então, devem ser analisados 45 artigos do Grupo 1 para a análise micro. E assim sucessivamente, para cada grupo até que sejam completados 100 artigos, um número razoável de artigos por meio do qual é possível obter um retrato da realidade.

Na Tabela 6, estão reunidos a porcentagem de artigos encontrados durante a pesquisa, em relação ao total, e também o número de artigos selecionados para a análise micro.

Tabela 6: Artigos encontrados na base do Scopus (percentual) e artigos selecionados para a análise micro.

Grupo	Artigos encontrados na pesquisa (%)	Artigos selecionados para a análise micro
1	44,49%	45
2	12,37%	12
3	19,52%	20
4	17,47%	17
5	6,14%	6
Total	100%	100

Fonte: Elaboração própria (2021).

Foi necessário estabelecer um critério para selecionar os artigos então adotou-se o critério de artigos mais relevantes de acordo com a plataforma Scopus. Dessa forma, os

artigos foram classificados por ordem de relevância (de acordo com os critérios do Scopus) e foram selecionados o número de artigos determinado para cada grupo.

A plataforma define a relevância do artigo a partir de um cálculo estatístico que determina o quanto o texto de um documento reflete os termos utilizados na estratégia de busca. Este cálculo leva em consideração o número de vezes que os termos buscados aparecem no artigo, se o termo aparece em mais artigos ou menos e onde o termo é encontrado (SCOPUS, 2021).

A seleção dos artigos se deu através da análise do título, observando se o mesmo se enquadrava ou não dentro do escopo do trabalho que são artigos que envolvam a conversão de CO₂. Após a seleção dos artigos, seguiu-se com a análise micro, avaliando a partir do título e do resumo, o objetivo do artigo dentro de critérios previamente estabelecidos (processo, produto, aplicação, equipamento, otimização). Quando necessário, caso não seja possível classificar o artigo a partir da análise de seu título e resumo, a análise contempla o restante do artigo.

Como os estudos do tipo revisão, em geral, são mais genéricos, a classificação destes apresenta um complicador. Então, foi definido que os artigos de revisão fossem excluídos desta etapa.

- Assunto do artigo

Para determinar o assunto do artigo foram definidas algumas categorias, a partir da observação dos resultados. Inicialmente, as categorias definidas foram: Processo, Otimização, Equipamento, Estudo Teórico e Produto. O estudo foi definido como um estudo sobre processo quando através do título e resumo foi possível inferir que se tratava de um novo processo para a conversão de CO₂. Foram considerados artigos sobre Otimização quando o autor define que se trata de um estudo sobre uma variação em processo já existente ou um estudo de simulação para otimização do processo.

Os artigos sobre equipamentos foram considerados aqueles que se propuseram a desenvolver um novo equipamento ou alterar seu design. E os estudos teóricos, como o próprio nome sugere, são aqueles que não envolveram experimentos práticos, a nível de bancada ou demonstração. Podem ser, por exemplo, estudos de comparação, análises técnico-econômicas, estudos de caso e até *reviews* mais técnicos, que não tenham sido enquadrados como artigos de revisão pela plataforma. Os artigos sobre produtos são os que focam na caracterização e uso dos produtos obtidos a partir de CO₂.

Observando-se os artigos selecionados para esta etapa da análise, foi possível notar que muitos artigos tratavam especificamente de desenvolvimento de novos catalisadores. Dessa forma, foi incluído também uma nova categoria, a dos catalisadores, para a análise. E na categoria processo foram excluídos os artigos que se propuseram a estudar um novo material como catalisador.

Na Figura 46, foram reunidos em forma de gráfico os percentuais de artigos que se enquadram em cada categoria. Os estudos envolvendo novos materiais como catalisadores respondem por 53% dos artigos analisados nesta etapa, seguidos pelos estudos sobre novos processos, que correspondem a 25%. Os estudos teóricos empatam com os artigos sobre equipamentos, com 9%. E os artigos sobre otimização e produtos respondem pela menor quantidade de artigos, 4% do total para cada categoria.

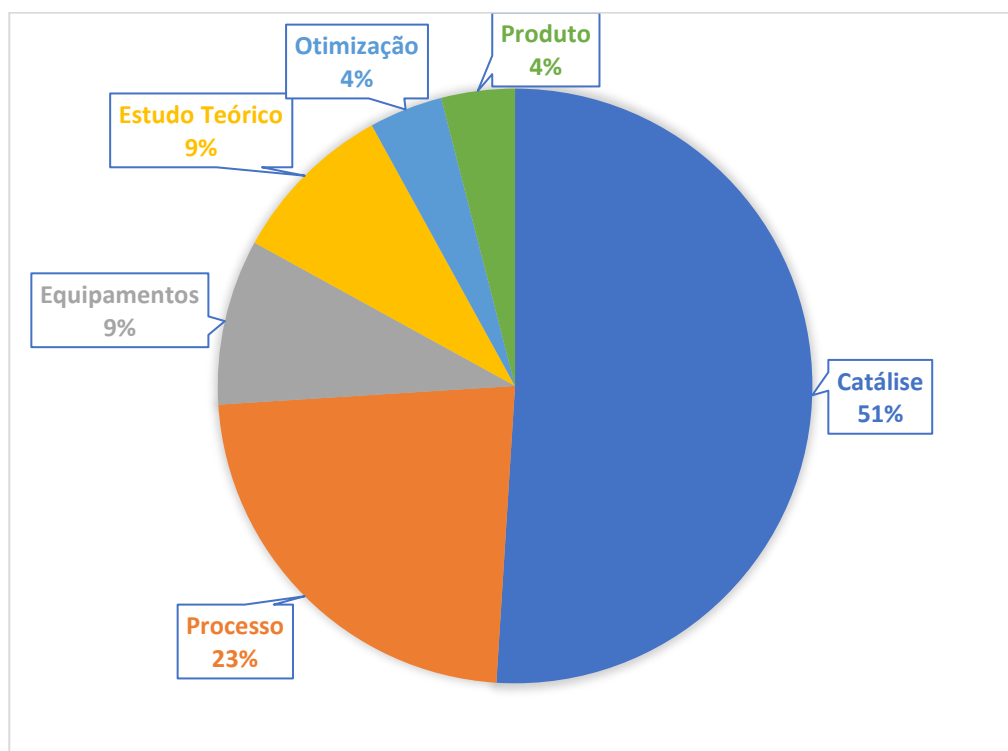


Figura 46: Percentual de artigos por assunto do estudo, entre 2017 e 2021.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Scopus (2021).

Na Figura 47, estão reunidos o número de artigos de cada categoria correspondente a cada grupo. Para o grupo 1, a maior parte dos artigos são relacionados a catálise, seguidos por processo e o mesmo acontece para o grupo 5. No grupo 2, dos polímeros, há mais artigos sobre processo e nenhum artigo envolvendo otimização.

O grupo 3 não apresentou artigos sobre equipamentos nem otimização. Para o grupo 4, nenhum artigo analisado tratava de estudo teórico enquanto para o grupo 5,

nenhum artigo analisado tratava de equipamento. Em relação aos artigos sobre produtos, apenas foram encontrados nos grupos 2 e 3.

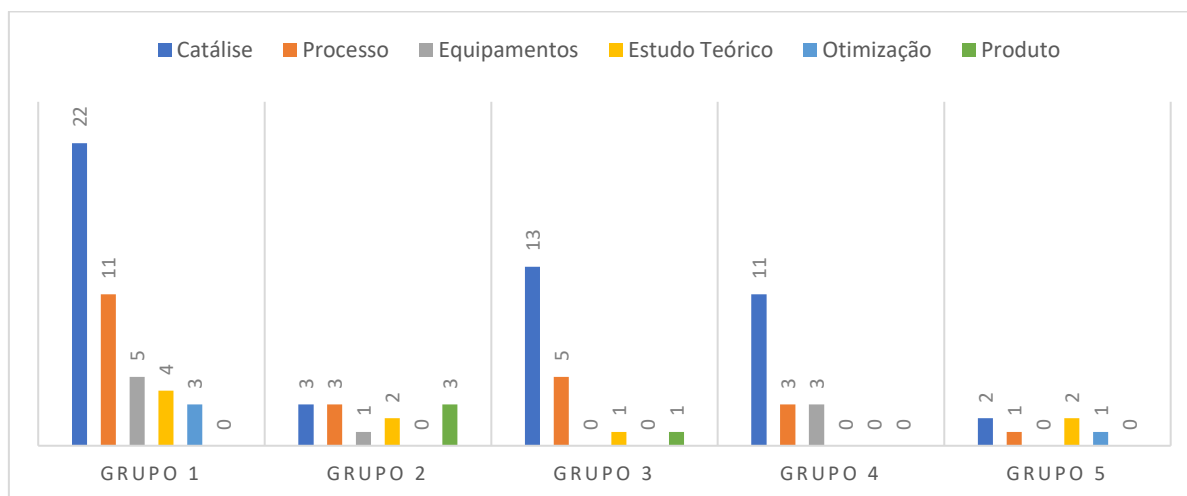


Figura 47: Artigos por categoria para cada grupo.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Scopus (2021).

- Tipo de conversão

Conforme discutido anteriormente, o processo de conversão de CO₂, devido a estabilidade de sua molécula, demanda grande quantidade de energia. Portanto, é relevante realizar uma análise dos artigos por tipo de conversão do CO₂, de acordo com a fonte de energia utilizada.

É importante ressaltar que as categorias analisadas anteriormente como assunto principal do artigo, não definem o tipo de conversão realizada. Por exemplo, os artigos sobre catalisadores, podem envolver outras fontes de energia para a conversão do CO₂. Portanto, na categoria Catálise, existem processos, termocatalíticos, fotocatalíticos e eletrocatalíticos, cujas fontes de energia são, respectivamente, térmica, luz solar e energia elétrica.

As categorias analisadas como tipo de conversão estão listadas na tabela 7:

Tabela 7: Descrição das categorias para a análise dos tipos de conversão do CO₂

Tipo de conversão	Fonte de energia ou realizador do processo
Bioquímica	Microorganismo
Catalítica	Catalisador
Eletrotermocatalítica	Energia elétrica, energia térmica e catalisador
Eletroquímica	Energia elétrica
Enzimática	Enzimas
Fotoeletroquímica	Energia solar e energia elétrica
Fotocatalítica	Energia solar e catalisador
Fotoquímica	Energia solar
Termocatalítica	Energia térmica e catalisador
Termoquímica	Energia térmica

Fonte: Elaboração própria (2021).

A Figura 48 reúne o número de artigos por tipo de conversão do CO₂. Nota-se que a maioria dos artigos analisados nesta etapa, engloba conversões catalíticas que não necessitam de energia extra para acontecerem. Nestes casos, apenas o catalisador é eficiente para promover a conversão. Analisando o gráfico, nota-se que em 20% dos artigos são utilizados fontes de energia além do uso da catalisador.

Os estudos considerados comparativos englobam os artigos que realizam uma comparação entre dois ou mais processos de conversão que utilizam fontes de energia diferentes. A categoria não-informado se refere a dois artigos que não foi possível acessar o texto completo. Através do título e do resumo foi possível categorizá-los na análise anterior, identificando o objetivo principal do estudo. Porém, não é possível afirmar quais fontes de energia são utilizadas.

Apenas 2 artigos, dentre os analisados, estudam processos enzimáticos de conversão. Cinco artigos envolvem processos bioquímicos, entre eles, um artigo produzido na UFRJ (*Carbon dioxide utilization in a microalga-based biorefinery: Efficiency of carbon removal and economic performance under carbon taxation*).

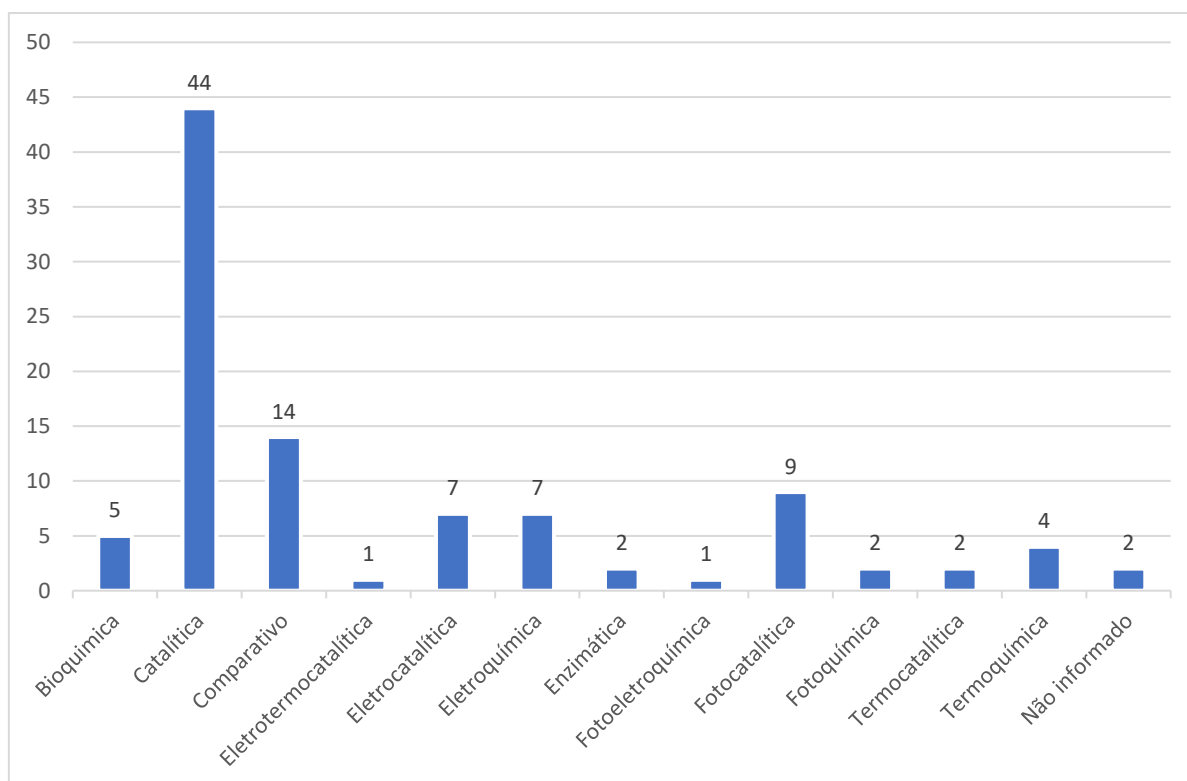


Figura 48: Artigos por tipo de conversão do CO₂.

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Scopus (2021).

5.2.3 Busca orientada por patentes

Para a pesquisa na base de patentes *Patent Inspiration*, a estratégia de busca desenvolvida anteriormente por grupos foi modificada, pois ao testar a estratégia feita na busca de artigos, foi observado um número menor de resultados.

Na Tabela 8, é possível visualizar a descrição da estratégia adaptada. As patentes foram restritas àquelas que contém os termos CO₂ ou *Carbon Dioxide* no título, no resumo ou nas reivindicações (*claims*). Também foi inserida uma restrição para que os resultados apresentassem algum termo relacionado a conversão de CO₂ e seu uso como matéria-prima. Dessa forma, as patentes deveriam conter no título, no resumo ou nas reivindicações algum dos seguintes termos: *conversion*, *transformation*, *raw material* ou *feedstock*.

Finalmente, as patentes foram restritas de forma que os resultados apresentassem no título ou nas reivindicações pelo menos um dos termos pertencentes aos grupos delineados na estratégia de busca para os artigos, por exemplo, *fuel** ou *biofuel** ou *diesel**, e assim sucessivamente, até inserir todos os produtos.

Observando os resultados, foi possível notar que muitas patentes não correspondiam ao escopo da pesquisa, e tratavam do uso do CO₂ sem sua conversão, como patentes sobre recuperação avançada de petróleo, extração supercrítica e extintores. Então através da análise superficial destas patentes pelo título, foram identificadas algumas palavras-chave que poderiam ser excluídas da busca, através do operador booleano *AND NOT*, de forma que as patentes não apresentassem os termos indesejados no título ou no resumo.

Tabela 8: Estratégia de busca adaptada para o *Patent Inspiration*.

Título, resumo e reivindicações	CO ₂ or “Carbon Dioxide”
Título, resumo e reivindicações (AND)	<i>Conversion or transformation or “raw material” or feedstock</i>
Título e reivindicações (AND)	<i>Fuel* or biofuel* or diesel or biodiesel or biorefiner or biochar or hydrocarbon or methan* or ethan* or butan* or poly* or biopoly* or foam or plastic* or bioplastic* or carbonate* or mineral* or nano* or syngas or co or monoxide or "synthesis gas" or DME or "dimethyl ether" or acid* or acryl* or oxalate* or epoxide or ethylene or fertilizer* or pesticide* or pharma* or pigment* or alginate* or cosmetic* or antioxidant* or nutritional or food or feed or biosorbent*</i>
Título e resumo (AND NOT)	<i>capture or fire or extinguisher or supercritical or recovery or separation or purification or foaming or recovery or injection or petroleum or "crude oil" or purif* or adsorption or well or oilfield or power or medical or sequestration or cooling or removal or "co-product"</i>

Fonte: Elaboração própria (2021).

As patentes foram restritas ao período entre 2017 e 2021 pois, da mesma forma que na busca orientada por artigos, o objetivo era analisar as tendências mais recentes. A busca foi realizada no dia 06 de outubro de 2021. Foi selecionada a opção de mostrar apenas uma patente por família e a estratégia de busca foi a mesma para as patentes concedidas e não concedidas.

Após analisar as patentes, observou-se que a estratégia não foi adequada, pois os resultados não continham patentes de empresas que foram encontradas na etapa pré-prospectiva. Para contornar este problema, foi realizada uma nova busca de acordo com

o descrito na Tabela 9. Esta busca adicional pesquisou as patentes pelos depositantes, utilizando as empresas e universidades que surgiram na etapa pré-prospectiva, restringindo-se às patentes contendo CO₂ ou *Carbon dioxide* no título, no resumo ou nas reivindicações. Da mesma forma que na busca inicial, foram excluídos termos indesejados, no título e no resumo.

O período da busca foi compreendido entre 2017 e 2021. Novamente, foi selecionada a opção para que a plataforma mostrasse apenas uma patente por família e o processo foi o mesmo para patentes concedidas e não concedidas. Para que fossem excluídas as patentes que apareceram nas duas buscas, os resultados foram inseridos em uma planilha no Excel e realizou-se o destaque nas patentes repetidas, que foram excluídas da busca por depositantes, a partir do código das patentes.

Após a realização das buscas e exclusão dos resultados repetidos, as patentes passaram por uma análise do título, do resumo e das reivindicações. Esta análise permitiu identificar e excluir as patentes que não eram de interesse do trabalho. Os resultados encontrados para as duas buscas estão reunidos na tabela 10.

Tabela 9: Estratégia de busca por depositante para o *Patent Inspiration*.

Depositantes	<p>"Blue Planet" or C2CNT or Carbicrete or "Carbon Capture Machine" or "Carbon Engineering" or "Carbon Upcycling" or Carboncure or "Catalytic Innovations" or "CO2 solutions" or "Hago Energetics" or "Innovator Energy" or Kiverdi or Lanzatech or Linde or "Newlight Technologies" or "Solidia Technologies" or Aramco or Novomer or "Ccm Technologies" or "Carbon8" or Avantium or Evonik or Siemens or Dow or Thyssenkrupp or BASF or "Algenol Biofuels" or Alpha or CalciTech or Calera or "Skyonic Corporation" or "Chevron Phillips" or "Cool Planet Energy Systems" or "Dioxide Materials" or "Dow Chemical" or "Econic Technologies" or "ENI" or "EnobraQ" or "ExxonMobil" or "Formosa Plastics Corp" or "FuelCell Energy" or INEOS or "LG Chem" or "Lotte Chemical" or "Mitsubishi Chemical" or "PetroChina" or "Phycal" or "PHYCO2" or "Pond Technologies" or "Sabic" or Sinopec or "Sumitomo Chemical" or "Sustainable Energy Solutions" or "Synthetic Genomics" or "Toray Industries" or "Trelys" or "University of Aberdeen" or "Arizona State University" or "Columbia University" or "University of Michigan" or "University of Wyoming" or "Massachusetts Institute of Technology" or "University of Toronto"</p>
Título, resumo e reivindicações (AND)	CO₂ or “Carbon Dioxide”
Título e resumo (AND NOT)	<p><i>capture or fire or extinguisher or supercritical or recovery or separation or purification or foaming or recovery or injection or petroleum or "crude oil" or purif* or adsorption or well or oilfield or power or medical or sequestration or cooling or removal or "co-product"</i></p>

Fonte: Elaboração própria (2021).

Tabela 10: Resultados das buscas no *Patent Inspiration*.

	Patentes concedidas	Patentes não concedidas
Resultados da busca inicial	449	651
Resultados da busca por depositantes	258	597
Busca por depositantes sem patentes repetidas	255	512
Patentes de interesse na busca inicial	198	344
Patentes de interesse na busca por depositantes	66	211
Total de patentes de interesse	258	555

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do *Patent Inspiration* (2021).

5.2.4 Patentes concedidas

Foram identificadas, no total, 258 patentes de interesse para o presente trabalho. As patentes passaram por análise de título, resumo e reivindicações, de acordo com os critérios estabelecidos na metodologia. Quando necessário, foi realizada também a análise da descrição do objeto da patente.

5.2.4.1 Análise Macro

- **Produto**

A análise por produto baseou-se nos grupos de produtos estabelecidos na estratégia de busca por artigos. Dessa forma, obteve-se o gráfico da Figura 49, onde encontram-se o número de patentes de acordo com a classificação do produto obtido no processo patentado.

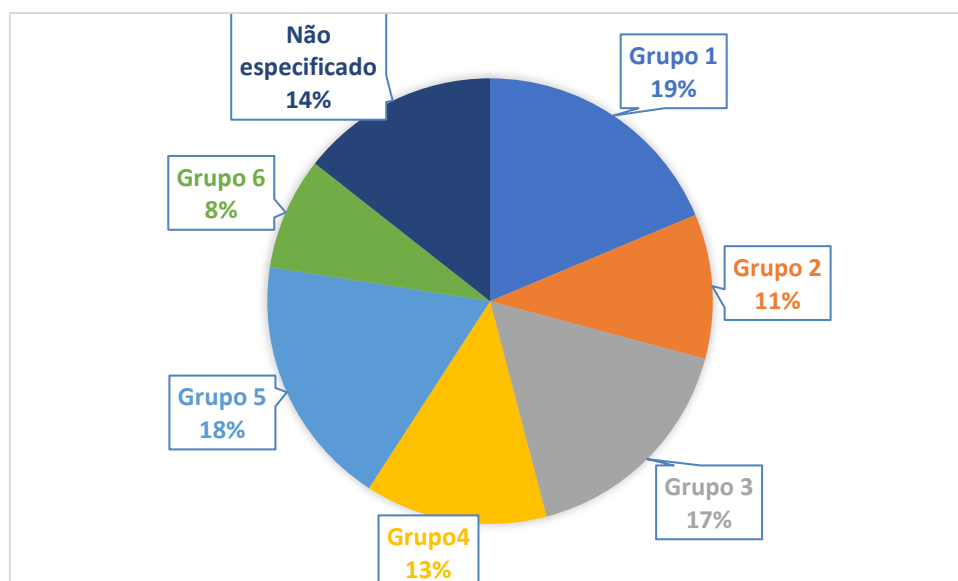


Figura 49: Patentes por produto obtido (2017-2021).

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Scopus (2021).

As patentes cujo produto não foi especificado são as que se concentram no processo, sem identificar o produto, ou aquelas cujo procedimento pode obter mais de um produto, classificado em grupos diferentes (hidrocarbonetos e polímeros, por exemplo). Em alguns casos, o CO₂ é convertido em algum intermediário, que é transformado no produto final de interesse. Quando o intermediário foi especificado, considerou-se que este é o produto da transformação do CO₂. Nos casos em que os autores não identificam o intermediário, considerou-se a classificação do produto final.

Como nesta etapa também foi realizada a busca por depositante, surgiram produtos que não haviam sido encontrados na busca por artigos, onde a busca se deu por produto somente. Então foi necessário adaptar a classificação por grupo. Foi o caso das olefinas, por exemplo, que foram inseridas no Grupo 5, junto ao etileno. O entendimento foi o de encaixar os novos produtos de acordo com a similaridade da indústria onde será utilizado. Os carbonatos cíclicos, por exemplo, o carbonato de etileno, foram encaixados no grupo 5, do etileno, que compreende os solventes e alguns intermediários químicos. O grupo 3, embora contenha os carbonatos, compreende os produtos voltados para indústria de processos inorgânicos, principalmente a indústria do cimento.

Na Figura 49, é possível observar que a grade de produtos obtidos a partir de CO₂ é dividida de forma equilibrada, diferente do resultado encontrado para os artigos. As patentes concedidas indicam que, em curto prazo, as tecnologias de obtenção de produtos do grupo 1 a partir de CO₂ terão tanto espaço no mercado quanto aquelas voltadas pra

obtenção dos produtos dos grupos 3 e 5. No grupo 1, os produtos que se destacaram foram metano, etano, metanol e hidrocarbonetos de cadeia longa.

No grupo 3, a maior parte dos processos são voltados para a produção de carbonatos usados na fabricação de cimento. Já o grupo 5 apresentou grande variedade de produtos, incluindo ácidos, oxalatos, acrilatos e álcoois que são usados como solventes. Os grupos 2 (polímeros) e 4 (gás de síntese) disputam o segundo lugar em número de patentes concedidas. Para o grupo 2, os processos englobam principalmente a produção de polióis para a fabricação de poliuretano.

Os documentos de patentes pertencentes ao grupo 6 mostraram quem em curto prazo, 8% das tecnologias de conversão de CO₂ envolvem a obtenção de produtos, incluindo uréia, já estabelecida comercialmente. Neste grupo, foram identificadas patentes voltadas para a produção de fertilizantes e, em menor escala, para a obtenção de produtos para nutrição animal. Em longo prazo, este grupo de produtos deverá se manter em estágio pouco avançado, quando comparado aos outros grupos, conforme observado pelos resultados mostrados na busca por artigos.

- País de origem do depositante

Ao se analisar a origem dos depositantes, na Figura 50, constata-se que Estados Unidos (55 patentes) e China (87 patentes), atualmente, são os países mais relevantes no desenvolvimento de novas tecnologias para a conversão de CO₂. Esta tendência se manterá a longo prazo, quando comparamos com os dados obtidos para os artigos.

A Coreia do Sul é o terceiro país que mais detém patentes (25 patentes), seguida pela Alemanha, com 18 patentes. O Japão detém 10 patentes, a Arábia Saudita, 9, e o Canadá, 5. Todos os outros países apresentam menos de 5 patentes, quantidade pouco expressiva quando comparados à China e aos Estados Unidos. Vale destacar que o Brasil apresenta uma patente concedida, por pessoa física.

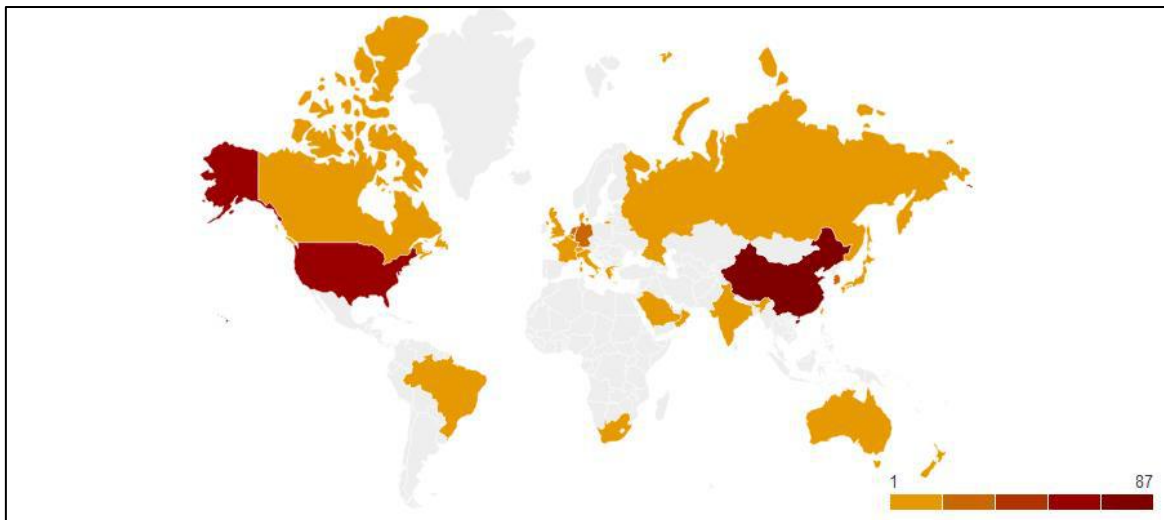


Figura 50: Patentes concedidas por país de origem do depositante (2017-2021).

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Scopus (2021).

- Países de depósito da patente

Analisando os países onde as patentes foram depositadas, obteve-se o gráfico da Figura 51. A informação que o mapa fornece é a de que os mercados de interesse para os depositantes são os Estados Unidos (137 patentes) e a China (99 patentes), que também são os países que mais possuem patentes concedidas. Entretanto, existem mais patentes depositadas nestes países do que aplicadas pelos mesmos. Este fato indica que depositantes de outros países enxergam Estados Unidos e China como mercado de interesse e buscam evitar competições nestes países.

Das patentes analisadas, 13 foram depositadas na Coreia do Sul. Todos os outros países apresentaram menos de 3 patentes depositadas em seus territórios.

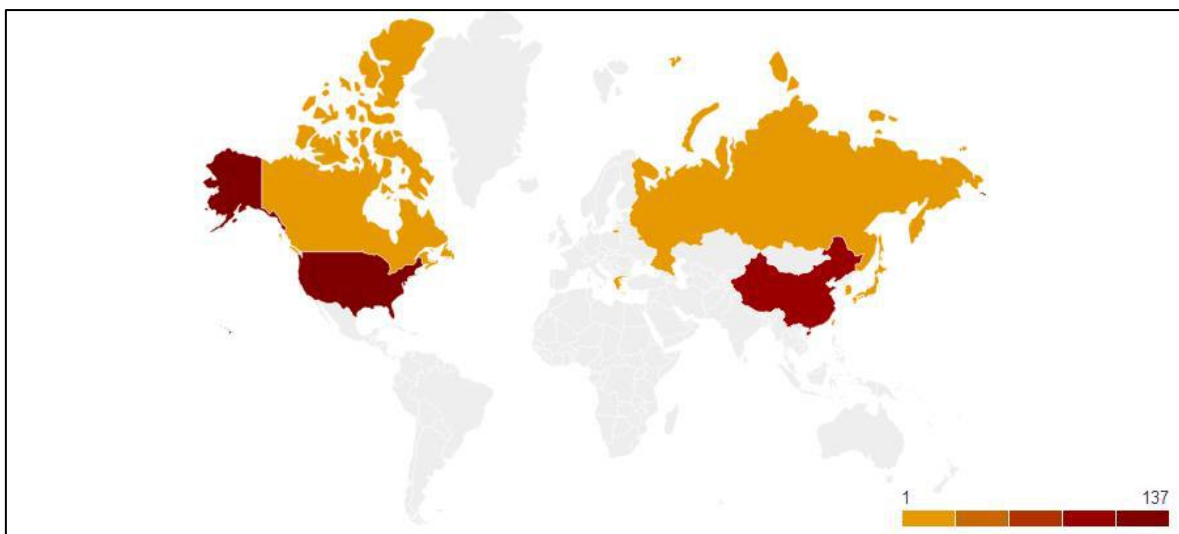


Figura 51: Patentes concedidas por país de depósito (2017-2021).

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Scopus (2021)

- Ano de publicação da patente

No gráfico da Figura 52, observa-se o número de patentes concedidas por ano de publicação. Nota-se que o número de patentes concedidas vem caindo intensamente entre 2017 e 2021. A queda entre 2017 e 2019 pode ter influência do cenário político, principalmente nos Estados Unidos, que saiu do Acordo de Paris vivenciou um período de política negacionista dos efeitos climáticos, como mostrado na Revisão Bibliográfica.

A redução em 2020 e 2021 pode ter sido afetada pela pandemia de Covid-19, que impactou todos os setores da sociedade, inclusive a produção científica.

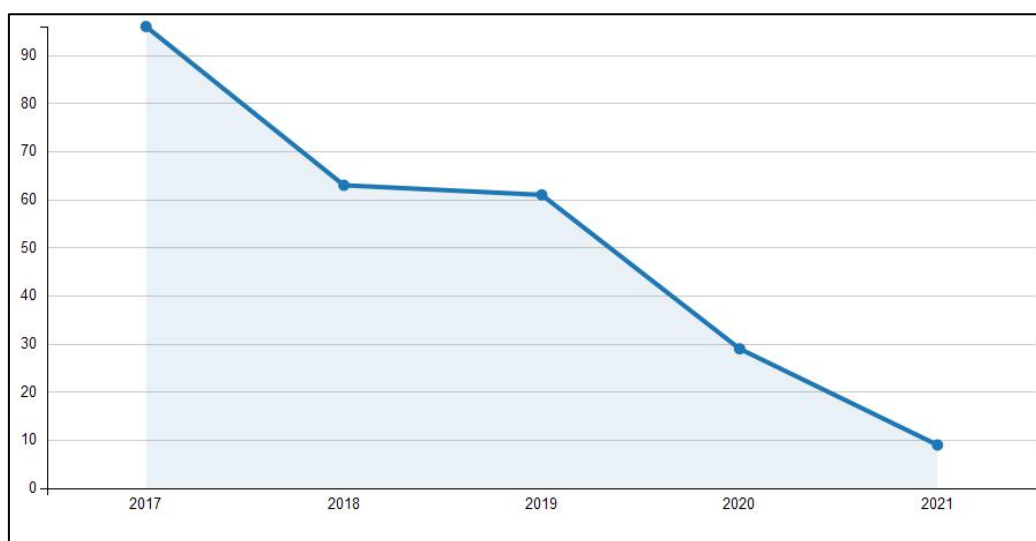


Figura 52: Patentes concedidas por ano de publicação (2017-2021).

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Scopus (2021)

5.2.4.2 Análise Meso

- Depositantes das patentes

Na Figura 53, observa-se um gráfico do tipo nuvem de palavras com os 10 depositantes mais relevantes entre as patentes concedidas. A China Petrochemical Corp. é um conglomerado de refinarias de petróleo, gás e petroquímica, que comanda diversas subsidiárias como a Sinopec (SINOPEC, 2021). As 19 patentes que o Grupo Sinopec detém se dividem em patentes sobre processos para a obtenção de metano, metanol, gás de síntese, carbonatos de etileno e propileno. Também estão presentes patentes sobre desenvolvimento de catalisadores para a obtenção de tais produtos e, em menor quantidade, patentes sobre a produção de lipídeos a partir de microalgas.

A Sabic é uma empresa da Arábia Saudita, que faz parte da Saudi Aramco, a maior detentora de reservas de petróleo e segunda empresa mais valiosa no mundo (MOURA,

2020). A Saudi Aramco, como visto na etapa pré-prospectiva, comprou a Novomer, empresa que surgiu com o objetivo que produzir poliuretanos a partir de CO₂. As 9 patentes da Sabic e as 5 patentes da Saudi Aramco são, majoritariamente, relacionadas a processos e catalisadores para a produção de polímeros a partir de CO₂.

O centro de pesquisa chinês Dalian já havia se destacado na análise de artigos como um dos produtores científicos mais relevantes. Apresentando 9 patentes no total, o instituto apresenta patentes bastante variadas, compreendendo produtos de vários grupos diferentes, assim como a Basf, multinacional de grande relevância na indústria química, que também conta com 6 patentes.

A LG Chemical, com 6 patentes, se destacou na obtenção e aplicação de catalisadores. Enquanto a Siemens detém patentes envolvendo sistemas eletroquímicos de conversão. O centro de pesquisa da República da Coreia (Korea Research Institute of Chemical Technology) apresentou 4 patentes, empatando com a empresa de Taiwan, Chang Chun Plastics Co Ltd, cujas patentes envolvem a produção de dimetil carbonato (DMC) e metanol.



Figura 53: 10 depositantes mais relevantes para patentes concedidas (2017-2021).

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Scopus (2021)

Na Figura 54, pode ser observado a evolução no número de patentes por empresa a cada ano, sendo consideradas as dez empresas mais relevantes. Os círculos sem numeração correspondem a 1 patente. Como esperado, após a análise macro por ano, todas as empresas mais relevantes desaceleraram a partir de 2017 e apenas a Siemens teve patentes concedidas publicadas em 2021.

A Lanzatech surge como a mais relevante quando se exclui as subsidiárias do Grupo Sinopec e da Saudi Aramco. As patentes da Lanzatech empregam microorganismos para a conversão de CO₂.

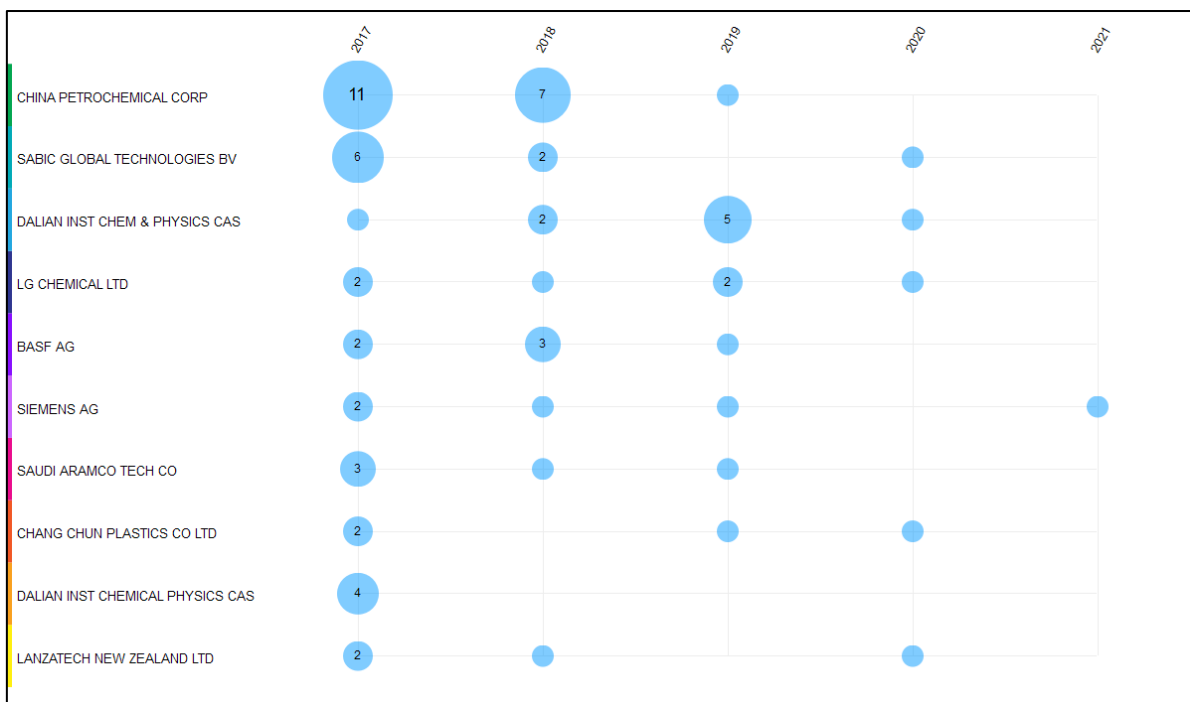


Figura 54: Evolução no número de patentes publicadas para patentes concedidas, entre os dez depositantes mais relevantes (2017-2021).

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Scopus (2021)

5.2.4.3 Análise Micro

Para a análise micro, foram selecionadas as empresas com 4 patentes ou mais. Além das empresas avaliadas na análise meso, foram selecionadas também a Dioxide Materials, empresa cujo negócio principal é a conversão de CO₂ (DIOXIDE MATERIALS, 2021), e a Solidia Technologies, empresa do ramo da produção de cimento, que tem patentes depositadas em conjunto com a Lafarge e a Holcim, também fabricantes de cimento. Algumas universidades da China e de Taiwan também foram analisadas. No total, esta etapa da análise compreendeu 87 patentes.

- Assunto da patente

Para analisar o assunto da patente foi adotado o mesmo critério utilizado para a análise de artigos, resultando no gráfico da Figura 55. A maior parte das patentes (64%) tratam de processos para conversão de CO₂. 30% das patentes são relacionadas a catálise, compreendendo os processos de produção dos catalisadores e sua aplicação. Cerca de 15% das patentes são relativos ao desenvolvimento de equipamentos e sua operação, majoritariamente estes equipamentos compreendem eletrodos e sistemas eletrolíticos.

Apenas 8% das patentes envolvem caracterização de produtos e 5% otimização de processos já existentes. Pode-se concluir, associando esta análise com a análise por produto, que, a curto prazo, o que os depositantes buscam é obter, a partir da conversão de CO₂, produtos químicos de grande relevância para a indústria química.

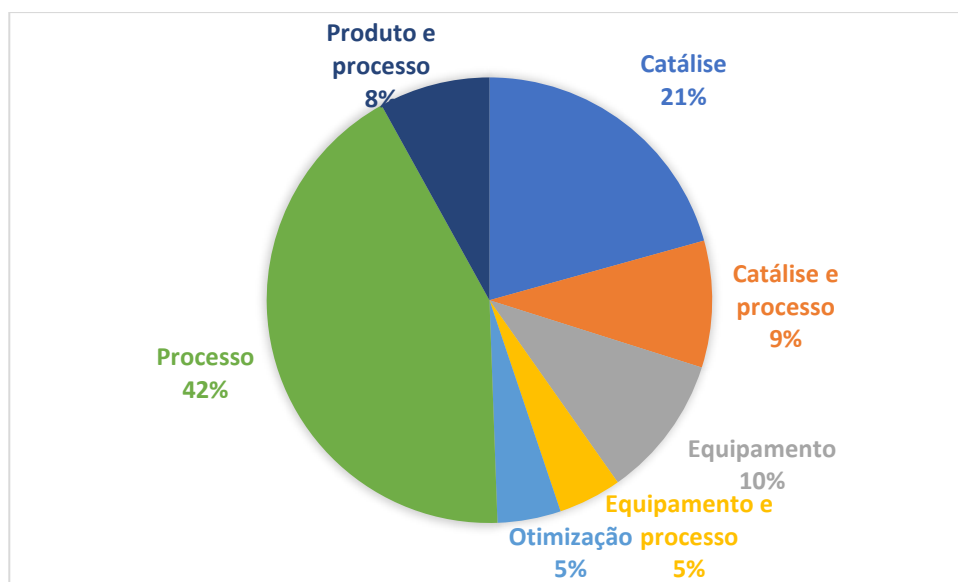


Figura 54: Assunto da patente concedida, em percentual, para depositantes com 4 patentes ou mais (2017-2021).

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Scopus (2021)

- Tipo de conversão

Ao analisar o tipo de conversão promovida, obteve-se o gráfico da Figura 55, onde nota-se que os processos catalíticos dominam a conversão de CO₂, respondendo por 76% dos processos. A curto prazo, também se observa que processos bioquímicos (10%), eletrolíticos (8%), térmicos (8%) e processos de carbonatação mineral (7%) embora tenham menor impacto, tem relevância no mercado. Os processos que não especificaram o tipo de conversão foram classificados como Outros.

Entre as empresas cujos processos são catalíticos, destacam-se a Sabic, o Grupo Sinopec, a Basf e a LG Chemical. Para os processos cuja conversão se dá por meio bioquímico, através, principalmente, de fermentação e microalgas, destacam-se o Grupo Sinopec, a Lanzatech e o instituto de pesquisa Korea Res Inst Chemical Tech.

A Solidia é a empresa que domina o campo dos processos de carbonatação mineral enquanto a Dioxide Materials utiliza de processos eletrocatalíticos. Os processos térmicos envolvem reforma a vapor, para a obtenção de gás de síntese.

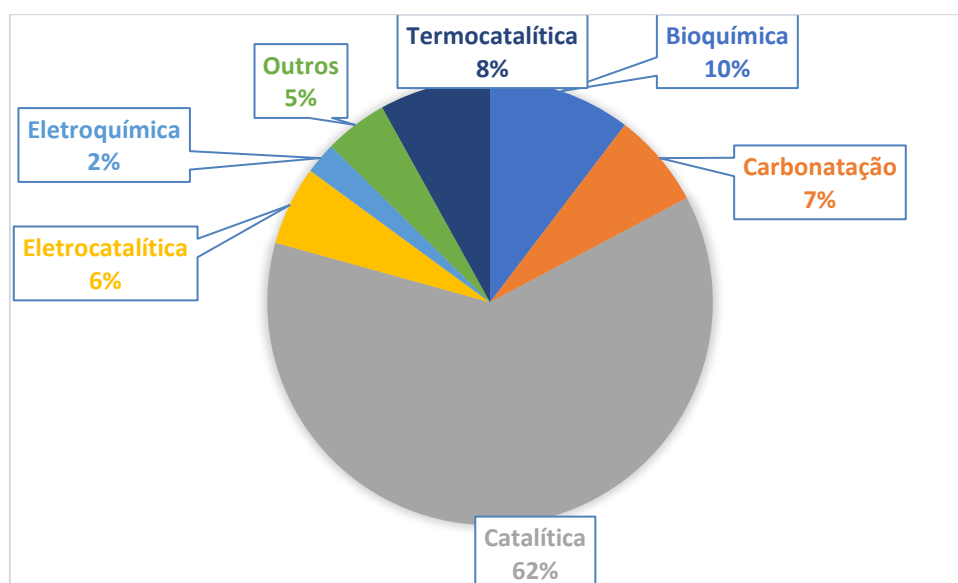


Figura 55: Tipo de conversão, em percentual, para depositantes com 4 patentes ou mais (2017-2021).

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Scopus (2021)

5.2.5 Patentes depositadas ainda não concedidas

Foram identificadas, a partir da estratégia de busca adotada, 555 patentes não concedidas, publicadas entre 2017 e 2021. As patentes passaram pelas mesmas análises que as patentes concedidas.

5.2.5.1 Análise Macro

- Produto

Analisando os produtos obtidos na conversão de CO₂ (Figura 56), para as patentes não concedidas, é possível avaliar a tendência a médio prazo, que é de aumento no número de processos para a produção de gás de síntese e de intermediários do grupo 5. A tendência é que sejam mantidas a participação no mercado de processos de polimerização e de produção de combustíveis e hidrocarbonetos. Os processos para a obtenção de carbonatos e os produtos do grupo 6, apresentam tendência de queda a médio prazo.

Quando se compara com os resultados obtidos nas análises de artigos, observa-se que a longo prazo o Grupo 1 cresce sua participação. Os Grupos 2, 4 e 6 se mantêm no mesmo patamar no mercado e o Grupo 3, dos carbonatos voltará a ter relevância. No caso do grupo 5, os resultados mostram que, a longo prazo sua participação diminui. Porém analisando o contexto e a metodologia empregada, é possível que, para o Grupo 5 o

resultado esteja abaixo do real, uma vez que a busca se deu por produtos específicos, baseando-se nos resultados pré-prospectivos.

De acordo com o *roadmap* da GLOBAL CO2 INITIATIVE (2016), estudado na etapa pré-prospectiva, os produtos com maior número de desenvolvedores ativos são os intermediários químicos. Porém no *roadmap* não é detalhado quais os critérios para definir os intermediários, que, neste trabalho, estão distribuídos em mais de uma categoria de produtos.

Boa parte das patentes analisadas (18%), não especificam o produto obtido. Isso ocorre em dois casos específicos, já mencionados na análise das patentes concedidas. O primeiro é o caso das patentes que mencionam produtos de áreas diferentes. O segundo caso é o das patentes que se concentram nos processos, nos equipamentos e no catalisador, sem identificar os produtos obtidos, mencionando apenas os termos produtos, bioproductos e químicos.

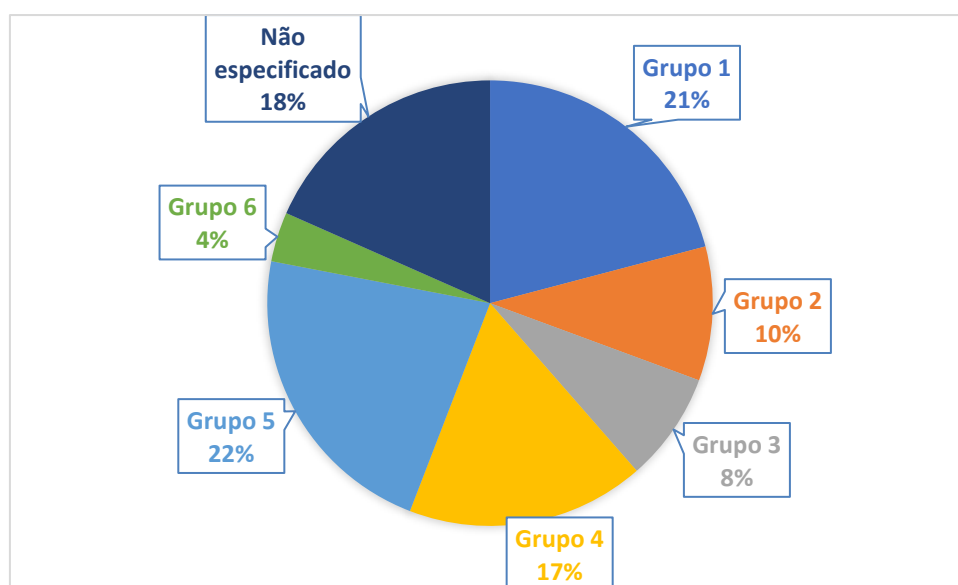


Figura 56: Patentes depositadas por produto obtido (2017-2021).

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Scopus (2021).

- País de origem do depositante

Ao se analisar os resultados obtidos por país dos depositantes (Figura 57), observa-se que a hegemonia da China (141 patentes) e dos Estados Unidos (144 patentes) permanecem. Estes resultados foram encontrado também para as patentes concedidas e para os artigos. Ou seja, mesmo a médio e longo prazo, China e Estados Unidos continuam sendo os maiores detentores de tecnologias para conversão do CO₂.

Alemanha (57 patentes) e Coréia do Sul (23) são países que se mantêm relevantes a curto, médio e longo prazo, pois estão presentes entre os mais relevantes nas três análises. Arábia Saudita (18 patentes) é relevante em termos de empresas detentoras de tecnologias, porém não em produção científica em universidades, na área de conversão de CO₂.

As patentes da Alemanha são depositadas majoritariamente pelas seguintes empresas: Siemens, Basf, Evonik e Covestro. As patentes da Coréia do Sul tem grande participação de universidades e centros de pesquisa. Na Arábia Saudita, a Saudi Aramco domina o cenário a curto e médio prazo, bem como atualmente, como mostrado na busca pré-prospectiva.

Japão (28) e Canadá (19) se mostram relevantes a médio prazo e também estão presentes entre os maiores produtores científicos nas análises para longo prazo. No Japão, as patentes depositadas se dividem entre universidades e fabricantes de veículos, como Toyota e Honda. A Holanda se destaca aqui com 63 patentes, porém ao se analisar os depositantes, observa-se que a maior parte das patentes são da Sabic, controlada pelo grupo Saudi Aramco. Porém as atividades da Sabic são concentradas na Holanda.

O Brasil conta com 2 patentes depositadas pela Braskem, envolvendo processos bioquímicos de conversão.

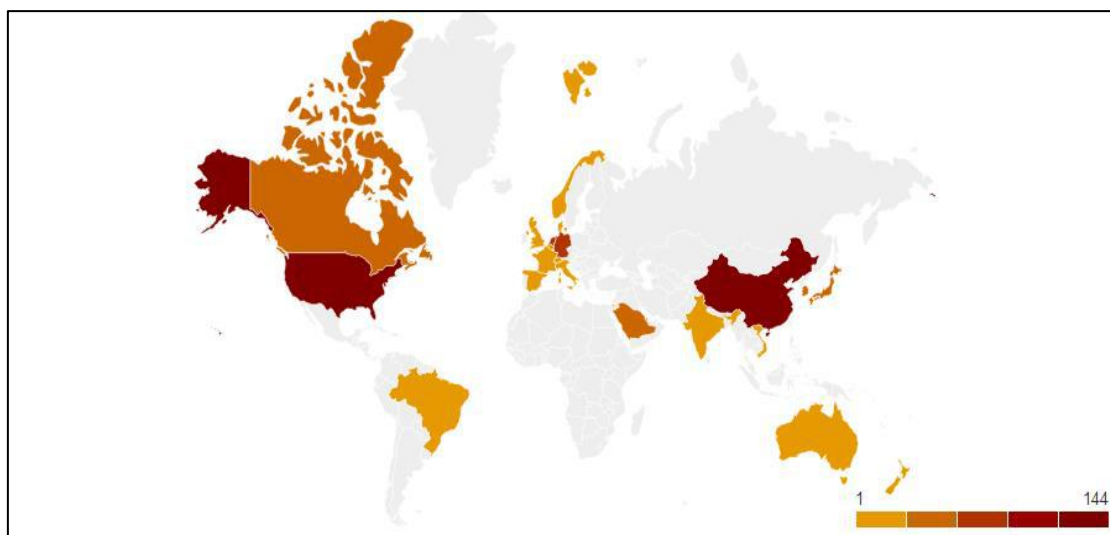


Figura 57: Patentes depositadas por país de origem do depositante (2017-2021).

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Scopus (2021).

- País de depósito da patente

Os resultados (Figura 58) mostram que Estados Unidos (247 patentes) e China (180) permanecerão a médio prazo como os mercados mais relevantes para as tecnologias

de conversão do CO₂. Japão surge com pequena participação (23 patentes) e outros países são mercados irrelevantes quando comparados à hegemonia americana e chinesa.

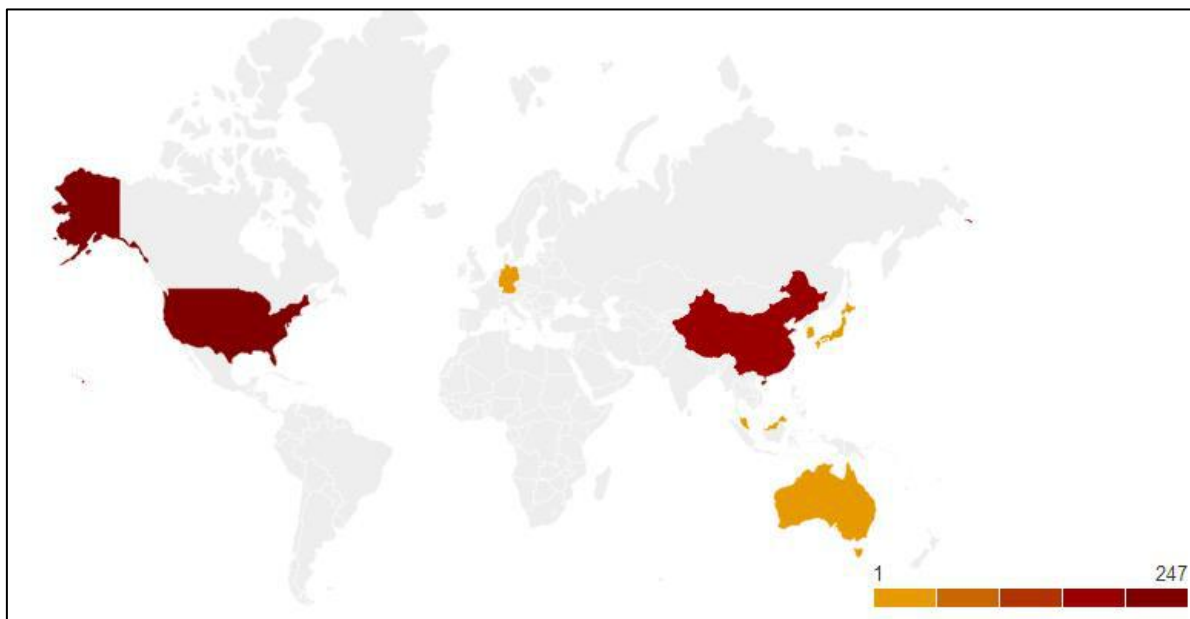


Figura 58: Patentes depositadas por país de depósito (2017-2021).

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Scopus (2021)

- Ano de publicação da patente

A Figura 59 mostra os resultados em número de patentes não concedidas publicadas no período analisado. A publicação de patentes depositadas sofreu uma redução entre 2017 e 2018, o que coincide com o cenário político já descrito anteriormente. Porém, desde 2018 se mantém em crescimento, apesar da pandemia de Covid-19. Os dados de 2021 já superam os do ano de 2020. Isso indica que a produção de novas tecnologias continua crescendo, entretanto o processo de concessão das patentes se tornou mais lento, o que pode ser devido à pandemia. Avaliando os resultados das três análises, pode-se inferir que a médio prazo novas tecnologias de conversão de CO₂ aquecerão o mercado.

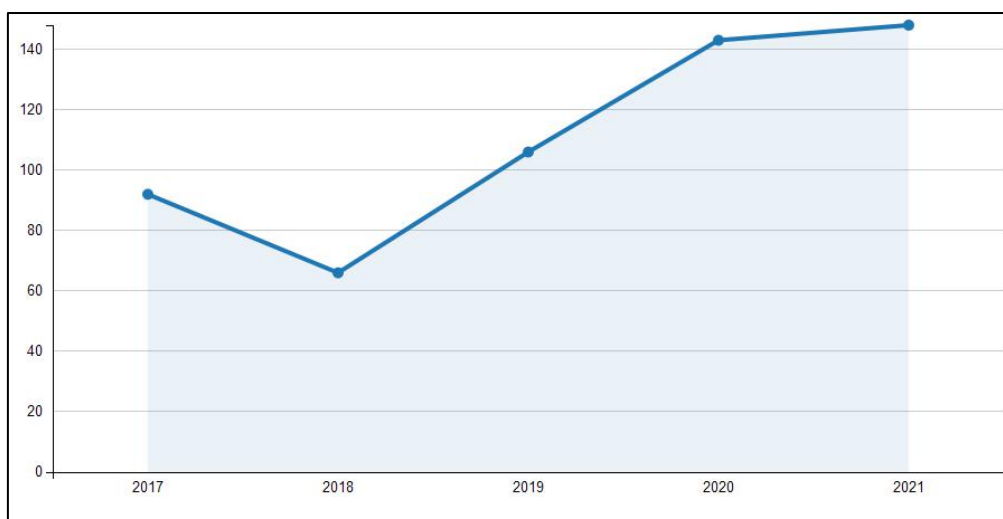


Figura 59: Patentes depositadas por ano de publicação (2017-2021).

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Scopus (2021)

5.2.5.2 Análise Meso

- Depositantes das patentes

Na Figura 60, o gráfico mostra as 10 empresas mais relevantes a médio prazo. O Grupo Sinopec se mantém relevante com 36 patentes (Mamedov Aghaddin e Rea Clark são pessoas físicas que trabalham na China Petrochemical Corp). A maior parte dessas patentes envolve o desenvolvimento e a aplicação de novos catalisadores.

A Sabic também mantém sua dominância no mercado, com 55 patentes, englobando em sua maioria, processos de reforma a vapor para a obtenção de gás de síntese. Siemens (27 patentes) aumentará, a médio prazo, sua participação no âmbito de conversão de CO₂ com novas tecnologias eletroquímicas. A Universidade de Toronto conta com 10 patentes depositadas, metade delas em parceria com a empresa Total.

A Exxon foi uma empresa de destaque na etapa pré-prospectiva, por investir em tecnologias para captura e armazenamento de CO₂. Em um horizonte de médio prazo, se destacará no mercado com tecnologias de células de combustível que utilizam CO₂. A Invista se destaca com 10 patentes na área de conversão bioquímica de CO₂, principalmente para a obtenção de produtos orgânicos de cadeia longa para diversas áreas.

Os resultados encontrados neste trabalho ratificam o que mostra o relatório da Agência Internacional de Energia (2019), estudado na etapa pré-prospectiva, os players mais concentram seus investimento em combustíveis, intermediários químicos e produtos para a construção civil (carbonatos minerais).



Figura 60: 10 depositantes mais relevantes para patentes não concedidas (2017-2021).

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Scopus (2021)

Ao se analisar a evolução no número de patentes depositadas para as empresas mais relevantes (Figura 61), nota-se que a Sabic diminuiu consideravelmente o número de patentes a partir de 2019, enquanto a China Petrochemical Corp, do Grupo Sinopec, aumentou a partir de 2020 o número de patentes depositadas. As empresas Econic e Dow surgem entre as mais relevantes, com a exclusão das pessoas físicas e das empresas subsidiárias. A Econic é uma empresa do Reino Unido, cujas patentes tratam de processos e catalisadores para a produção de polímeros a partir de CO₂. A Dow depositou patentes cujas tecnologias se relacionam com a produção de hidrocarbonetos através de processos catalíticos.

A Universidade de Toronto aumentou em 2021 o seu número de patentes depositadas. O restante das empresas, todas diminuíram sua produção tecnológica.

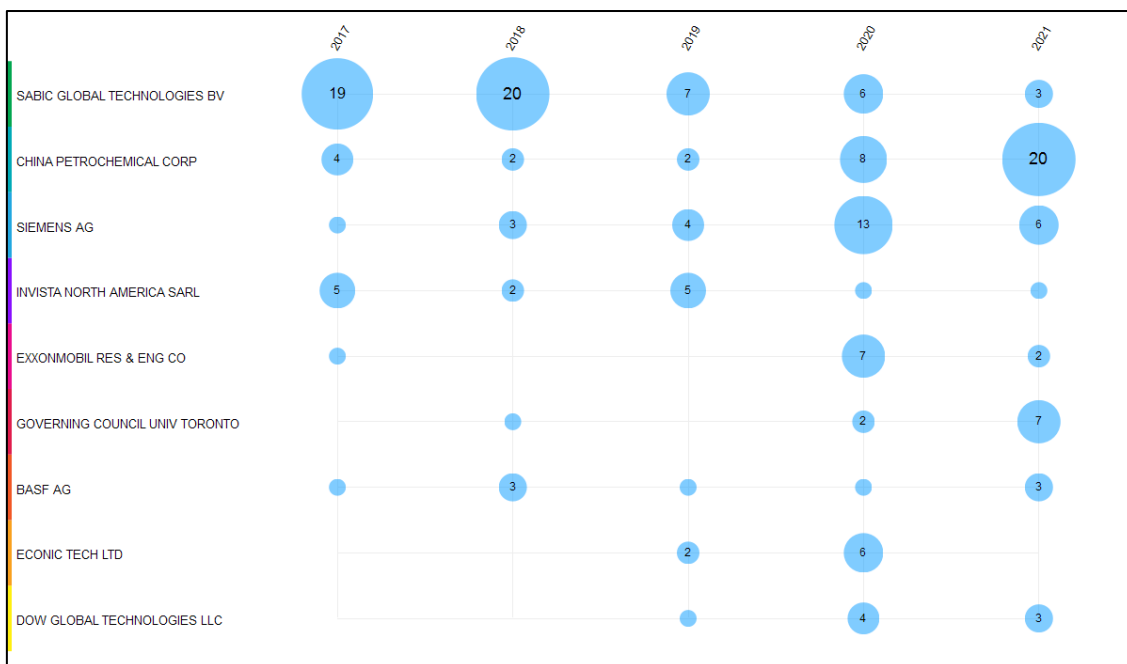


Figura 61: Evolução no número de patentes publicadas não concedidas entre os dez depositantes mais relevantes (2017-2021).

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Scopus (2021)

5.2.5.3 Análise Micro

Para esta etapa da análise, foram selecionados depositantes com 4 patentes ou mais, totalizando 266 patentes.

- Assunto da patente

As patentes não concedidas envolvem, em geral, novos processos, totalizando 69% das patentes analisadas (Figura 62). Em segundo lugar, novos catalisadores englobam 25% das patentes depositadas. Novas tecnologias para eletrodos, sistemas eletroquímicos, reatores e biorreatores, correspondem a 17% do total. As patentes sobre produto e otimização seguem sendo minoria.

A partir das análises realizadas, é possível afirmar que as tecnologias que dominarão o mercado nos próximos anos, em curto, médio e longo prazo, são as que envolvem novos catalisadores e novos processos para obter produtos químicos tradicionais, porém, a partir de CO₂.

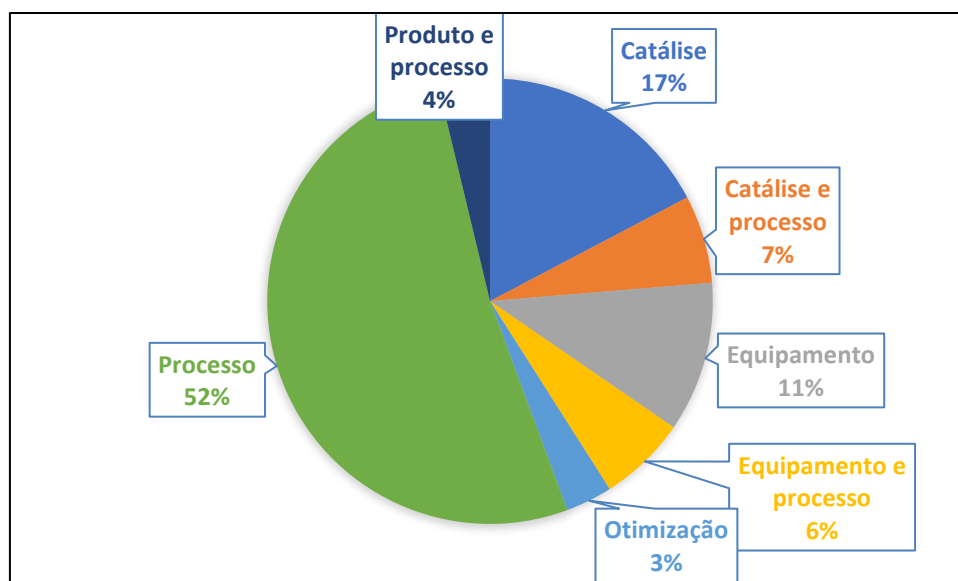


Figura 62: Assunto da patente não concedida, em percentual, para depositantes com 4 patentes ou mais (2017-2021).

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Scopus (2021)

- Tipo de conversão

Na Figura 63, nota-se o resultado da análise do tipo de conversão promovida nas tecnologias. Os processos catalíticos dominam o cenário em curto, médio e longo prazo. Os processos bioquímicos gradativamente, aumentarão sua participação no cenário nos próximos anos. Processos térmicos também se manterão relevantes em médio prazo, sendo empregados na obtenção de outros produtos além do gás de síntese.

Os processos eletrolíticos aumentarão sua relevância em médio e longo prazo. E a longo prazo, processos que utilizam luz solar para promover a transformação química do CO₂ tendem a se tornar mais utilizados.

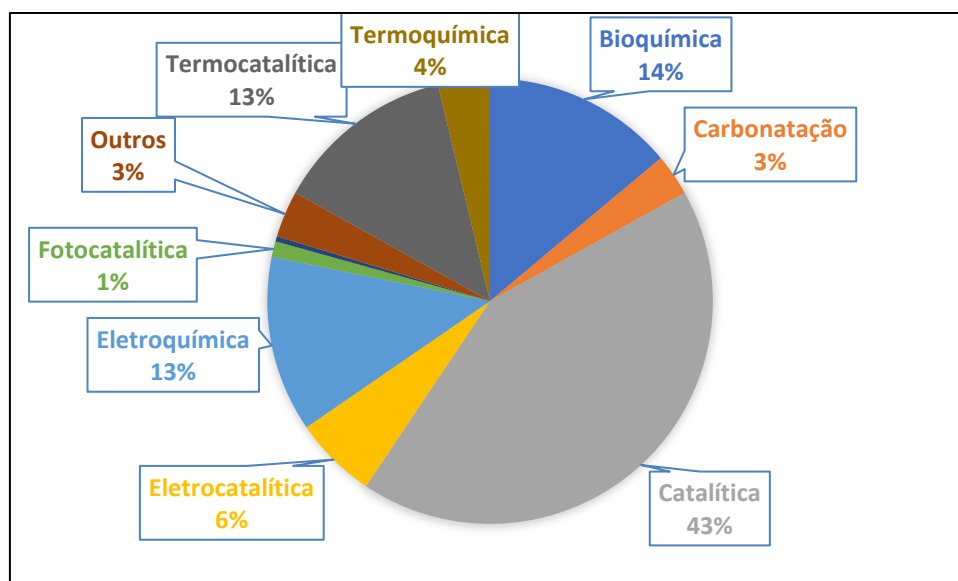


Figura 63: Tipo de conversão, em percentual, para depositantes com 4 patentes ou mais (2017-2021).

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do Scopus (2021)

5.2.6 Busca no INPI

O INPI é uma base de dados brasileira de acesso gratuito. Foram realizadas buscas contendo os seguintes termos no título: CO₂ OR “Dióxido de carbono” OR “Gás carbônico”. No total, foram encontrados 77 resultados. Porém, após a análise do título das patentes, apenas 23 foram consideradas pertinentes ao escopo do presente trabalho.

Os produtos de interesse das patentes e o número de patentes encontradas para cada um estão reunidos na Tabela 11. Das 23 patentes identificadas, 5 envolvem processos bioquímicos de conversão. O número de patentes depositadas no Brasil é pequeno comparado aos resultados obtidos anteriormente. Nenhuma patente identificada encontra-se em *status* “concedida”. Deve-se levar em consideração que a concessão pelo INPI é um processo demorado e o intervalo de cinco anos talvez não seja suficiente para uma patente ser concedida.

Tabela 11: Número de patentes por produto.

Produto	Número de patentes	Produto	Número de patentes
Combustível	1	Carbonato de cálcio	1
Hidrocarbonetos	1	Aditivos cimentícios	3
Metano	2	Uréia	1
Polímeros	3	Fertilizantes e nutrientes	1
Carbonatos cíclicos	1	Compostos orgânicos	1
Fibras de carbono	1	Não especificado	5

Fonte: Elaboração própria a partir de dados do INPI (2021).

5 CONCLUSÃO

No cenário atual de mudanças climáticas e efeitos do acúmulo de CO₂ na atmosfera, é imprescindível que sejam empregadas estratégias variadas para reduzir as emissões e mitigar seus efeitos. Neste contexto, as iniciativas para o emprego do CO₂ como matéria-prima para a obtenção de produtos químicos apresentam-se como uma alternativa necessária. Deve ser salientado, porém, que os processos de captura, transporte e armazenamento elevam o custo da utilização do CO₂, assim como a estabilidade de sua molécula, tornando fundamental o investimento em novas tecnologias e medidas viabilizem sua aplicabilidade.

A etapa pré-prospectiva do presente trabalho possibilitou a visualização no cenário atual de síntese de produtos a partir de CO₂, sendo identificadas quais empresas estão investindo nessas tecnologias e quais rotas de síntese estão em estágio mais avançado. Foi possível identificar quais produtos tem se destacado no cenário e delinear uma estratégia de busca a partir dos resultados encontrados, utilizando termos que remetem a conversão de CO₂ e direcionando a busca por produtos obtidos.

A busca na base *Scopus* mostrou que as pesquisas para o desenvolvimento de novos processos de conversão de CO₂ vem, de modo geral, se intensificando nos últimos anos, com destaque para a área de catálise. A China se sobressai na conjuntura global de publicações de artigos e os Estados Unidos apresentam grande destaque. As afiliações com maior produção científica são universidades e centros de pesquisa públicos.

A pesquisa no *Patent Inspiration* permitiu a identificação dos principais detentores das tecnologias de conversão de CO₂ e mostrou, novamente, que Estados Unidos e China se destacam no cenário global tanto como depositantes de patentes quanto como mercado de interesse para as tecnologias. Os detentores de tecnologia mais relevantes são empresas do ramo de exploração e refino de petróleo. A busca por patentes no INPI, como esperado, resultou em um número de patentes irrisório, quando comparado ao Patent Inspiration.

O trabalho permitiu concluir que as tendências são que Estados Unidos e China se mantenham como os países mais relevantes e que as novas tecnologias são voltadas para o desenvolvimento de processos para a obtenção de produtos fundamentais, como

combustíveis e polímeros, que hoje são obtidos, majoritariamente, a partir de matérias-primas fósseis.

Existe uma grande variedade de produtos que podem ser obtidos a partir da conversão de CO₂ porém ainda há poucas rotas de síntese em estágio avançado, principalmente, devido ao alto custo, quando comparado aos processos já estabelecidos comercialmente. Diante da urgência da questão, é necessária, além dos esforços técnico-científicos, a busca por soluções logísticas e estratégias políticas que viabilizem a implementação das tecnologias em escala comercial.

Como sugestões para trabalhos futuros, são indicados trabalhos que se concentrem na obtenção de grupos de produtos específicos, como combustíveis, polímeros, entre outros. Também é indicado que se realize um estudo voltado para tecnologias bioquímicas de conversão de CO₂, uma vez que os processos biotecnológicos vem ganhando cada vez mais destaque.

Anexo 1 – Estratégia de busca inserida no Scopus

Grupo 1	(TITLE ("carbon dioxide" OR co2) AND TITLE-ABS-KEY (conversion OR transformation OR "raw material" OR feedstock) AND TITLE-ABS-KEY (fuel* OR biofuel* OR methan* OR ethan* OR butan* OR diesel* OR biodiesel* OR biorefiner OR biochar) AND NOT KEY (poly* OR biopoly* OR foam* OR plastic* OR bioplastic* OR carbonate* OR mineral* OR nanotube* OR nanomaterial* OR dme OR acid* OR oxalate* OR acryl* OR epoxide* OR ethylene OR syngas OR co OR monoxide OR "synthesis gas" OR fertilizer OR pharma* OR pigment* OR alginate* OR cosmetic* OR antioxidant* OR nutrition OR food OR feed OR biosorbent*)) AND PUBYEAR > 2016 AND PUBYEAR < 2022 AND (LIMIT-TO (DOCTYPE , "ar") OR LIMIT-TO (DOCTYPE , "re")) AND (LIMIT-TO (LANGUAGE , "English")))
Grupo 2	(TITLE ("carbon dioxide" OR co2) AND TITLE-ABS-KEY (conversion OR transformation OR "raw material" OR feedstock) AND TITLE-ABS-KEY (poly* OR biopoly* OR foam* OR plastic* OR bioplastic*) AND NOT KEY (fuel* OR biofuel* OR methan* OR ethan* OR butan* OR diesel* OR biodiesel* OR biorefiner OR biochar OR carbonate* OR mineral* OR nanotube* OR nanomaterial* OR dme OR acid* OR oxalate* OR acryl* OR epoxide* OR ethylene OR syngas OR co OR monoxide OR "synthesis gas" OR fertilizer OR pharma* OR pigment* OR alginate* OR cosmetic* OR antioxidant* OR nutrition OR food OR feed OR biosorbent*)) AND PUBYEAR > 2016 AND PUBYEAR < 2022 AND (LIMIT-TO (DOCTYPE , "ar") OR LIMIT-TO (DOCTYPE , "re")) AND (LIMIT-TO (LANGUAGE , "English")))
Grupo 3	(TITLE ("carbon dioxide" OR co2) AND TITLE-ABS-KEY (conversion OR transformation OR "raw material" OR feedstock) AND TITLE-ABS-KEY (carbonate* OR mineral* OR nanotube* OR nanomaterial*) AND NOT KEY (fuel* OR biofuel* OR methan* OR ethan* OR butan* OR diesel* OR biodiesel* OR biorefiner OR biochar OR poly* OR biopoly* OR foam* OR plastic* OR bioplastic* OR dme OR acid* OR oxalate* OR acryl* OR epoxide* OR ethylene OR syngas OR co OR monoxide OR "synthesis gas" OR fertilizer OR pharma* OR pigment* OR alginate* OR cosmetic* OR antioxidant* OR nutrition OR food OR feed OR biosorbent*)) AND PUBYEAR > 2016 AND PUBYEAR < 2022 AND (LIMIT-TO (DOCTYPE , "ar") OR LIMIT-TO (DOCTYPE , "re")) AND (LIMIT-TO (LANGUAGE , "English")))
Grupo 4	(TITLE (co2 OR "carbon dioxide") AND TITLE-ABS-KEY (conversion OR transformation OR feedstock OR "raw material") AND TITLE (syngas OR co OR monoxide OR "synthesis gas") AND NOT KEY (fuel* OR biofuel* OR methan*

	OR ethan* OR butan* OR diesel* OR biodiesel* OR biorefiner OR biochar OR poly* OR biopoly* OR foam* OR plastic* OR bioplastic* OR carbonate* OR mineral* OR nanotube* OR nanomaterial* OR dme OR acid* OR oxalate* OR acryl* OR epoxide* OR ethylene OR fertilizer OR pharma* OR pigment* OR alginate* OR cosmetic* OR antioxidant* OR nutrition OR food OR feed OR biosorbent*)) AND PUBYEAR > 2016 AND PUBYEAR < 2022 AND (LIMIT-TO (DOCTYPE , "ar") OR LIMIT-TO (DOCTYPE , "re")) AND (LIMIT-TO (LANGUAGE , "English"))
Grupo 5	(TITLE (co2 OR "carbon dioxide") AND TITLE-ABS-KEY (conversion OR transformation OR feedstock OR "raw material") AND TITLE (dme OR acid* OR oxalate* OR acryl* OR epoxide* OR ethylene) AND NOT KEY (fuel* OR biofuel* OR methan* OR ethan* OR butan* OR diesel* OR biodiesel* OR biorefiner OR biochar OR poly* OR biopoly* OR foam* OR plastic* OR bioplastic* OR carbonate* OR mineral* OR nanotube* OR nanomaterial* OR syngas OR co OR monoxide OR "synthesis gas" OR fertilizer OR pharma* OR pigment* OR alginate* OR cosmetic* OR antioxidant* OR nutrition OR food OR feed OR biosorbent*)) AND PUBYEAR > 2016 AND PUBYEAR < 2022 AND (LIMIT-TO (DOCTYPE , "ar") OR LIMIT-TO (DOCTYPE , "re")) AND (LIMIT-TO (LANGUAGE , "English"))
Grupo 6	(TITLE ("carbon dioxide" OR co2) AND TITLE-ABS-KEY (conversion OR "raw material" OR feedstock OR transformation) AND TITLE-ABS-KEY (fertilizer OR pharma* OR pigment* OR alginate* OR cosmetic* OR antioxidant* OR nutrition OR food OR feed OR biosorbent*) AND NOT KEY (fuel* OR biofuel* OR methan* OR ethan* OR butan* OR diesel* OR biodiesel* OR biorefiner OR biochar OR poly* OR biopoly* OR foam* OR plastic* OR bioplastic* OR carbonate* OR mineral* OR nanotube* OR nanomaterial* OR dme OR acid* OR oxalate* OR acryl* OR epoxide* OR ethylene OR syngas OR co OR monoxide OR "synthesis gas")) AND PUBYEAR > 2016 AND PUBYEAR < 2022 AND (LIMIT-TO (DOCTYPE , "ar") OR LIMIT-TO (DOCTYPE , "re")) AND (LIMIT-TO (LANGUAGE , "English"))

8 REFERÊNCIAS

AL-SAYDEH, Sajeda A.; ZAIDI, Syed J.; EL NAAS, Muftah H. Conversion of Carbon Dioxide: Opportunities and Fundamental Challenges. *American Journal of Engineering and Applied Sciences*, [s. l.], v. 11, 2018. DOI: 10.3844/ajeassp.2018.138.153.

Disponível em: <<https://thescipub.com/pdf/ajeassp.2018.138.153.pdf>>. Acesso em: 25 ago. 2021.

AMPARO, Keize Katiane dos Santos; RIBEIRO, Maria do Carmo Oliveira; GUARIEIRO, Lílían Lefol Nani. Estudo de caso utilizando mapeamento de prospecção tecnológica como principal ferramenta de busca científica. **Perspectivas em Ciência da Informação**. Belo Horizonte. v. 4. n. 17. p. 195-209. 2012. Disponível em: <<http://portaldeperiodicos.eci.ufmg.br/index.php/pci/article/view/1533/1077>>. Acesso em: 25 mai. 2021.

ARESTA, Michele. Carbon Dioxide: Utilization Options to Reduce its Accumulation in the Atmosphere. In: _____. **Carbon Dioxide as Chemical Feedstock**. Weinheim: Wiley-VCH, 2010. p. 1-13.

ARESTA, Michele. Carbon Dioxide Reduction and Uses as a Chemical Feedstock. In: TOLMAN, William B. **Activation of Small Molecules: Organometallic and Bioinorganic Perspectives**. Weinheim: Wiley-VCH, 2006. p. 1-41.

AULIVE. Disponível em: <<http://www.aulive.com/>>. Acesso em: 16 mai.2021.

BENNET, Simon J.; SCHROEDER, David J.; MCCOY, Sean T.. Towards a framework for discussing and assessing CO₂ utilisation in a climate context. **Energy Procedia**. v. 63. p. 7796-7992. 2014.

BORSCHIVER, Suzana; SILVA, Andrezza Lemos Rangel da. Technology Roadmap: planejamento estratégico para alinhar mercado-produto-tecnologia. Rio de Janeiro: Interciência Ltda, 2016. 110 p.

BRUHN, T.; NAIMS, H.; OLFE-KRÄUTLEIN, B. Separating the debate on CO₂ utilisation from carbon capture and storage. **Environmental Science and Policy**, [S. l.], 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envsci.2016.03.001>>. Acesso em: 22 maio 2019.

CO₂CHEM. **Roadmap for the future of CO₂Chem and CCU**. 2012. Disponível em: <<http://co2chem.co.uk/co2chem-roadmap-spring-2012>>. Acesso em: 29 jul. 2018.

COSTA, Laura Pires da Mata; DE MIRANDA, Débora Micheline Vaz; DE OLIVEIRA, Ana Carolina Couto; FALCON, Luiz; PIMENTA, Marina Stella Silva; BESSA, Ivan Guilherme; WOUTERS, Silvio Juarez; ANDRADE, Márcio Henrique S.; PINTO, José Carlos. Capture and Reuse of Carbon Dioxide (CO₂) for a Plastics Circular Economy: A Review. *Processes*, [s. l.], v. 9, p. 759, 2021. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2227-9717/9/5/759>>. Acesso em: 13 ago. 2021.

CUÉLLAR-FRANCA, Rosa M.; AZAPAGIC, Adisa. Carbon capture, storage and utilisation Technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts. **Journal of CO₂ Utilization**. v. 9. p. 82-102. 2015.

DODGE, Ed. CO₂-Based Plastics and Polymers Attract Powerful Investors. **Breaking Energy**. [s.l.]: 30 jan. 2014. Disponível em: <<https://breakingenergy.com/2014/01/30/co2-based-plastics-and-polymers-attract-powerful-investors/>>. Acesso em: 17 dez. 2018.

EARTH SYSTEM RESEARCH LABORATORY. **Trends in Atmospheric Carbon Dioxide**. Disponível em: <<https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/monthly.html>>. Acesso em: 30 mai. 2021.

FIRAT, Ayse K.; WOON, Wei L.; MADNICK, Stuart. **Technological Forecasting – A Review**. Working Paper CISL 2008-2015. Massachusetts Institute of Technology. 20p. 2008.

GLOBAL CCS INSTITUTE. **The Global Status of CCS:2011**. Canberra: [s.n], 2011.

GOLDSBERRY, Clare. **Big Oil Mines Carbon Capture Technology to Mitigate CO2 Contribution**: Almost every major oil company, from ExxonMobil to Aramco, is working on some form of carbon capture. [S. l.], 11 maio 2021. Disponível em: <<https://www.plasticstoday.com/sustainable-practices/big-oil-mines-carbon-capture-technology-mitigate-co2-contribution>>. Acesso em: 3 ago. 2021.

HÄRING, Heinz-Wolfgang. Carbon Dioxide. In: _____. **Industrial Gases Processing**. Weinheim: Wiley-VCH, 2008. p. 185-216.

HOLDEN, Emily. ‘It’ll change back’: Trump says climate change not a hoax but denies lasting impact. **The Guardian**. [s.l]: 15 out. 2018. Disponível em: <<https://www.theguardian.com/us-news/2018/oct/15/itll-change-back-trump-says-climate-change-not-a-hoax-but-denies-lasting-impact>>. Acesso em: 06 dez. 2018.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **CO₂ emissions from fuel combustion – Highlights**. Paris: IEA Publications. 2015.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **CO₂ Emissions from Fuel Combustions: Highlights**. Paris: IEA Publications. 2017. Disponível em: <<https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/CO2EmissionsfromFuelCombustionHighlights2017.pdf>>. Acesso em: 07 dez. 2018.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Key World Energy Statistics**. Paris: IEA Publications. 2017. Disponível em: <<https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld2017.pdf>>. Acesso em: 07 dez. 2018.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Putting CO₂ to Use**: Creating value from emissions. Paris: IEA Publications. 2019. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/putting-co2-to-use>>. Acesso em: 3 ago. 2021.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Technology Roadmap: Carbon Capture and Storage**. Paris: IEA Publications. 2013. Disponível em: <<https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/TechnologyRoadmapCarbonCaptureandStorage.pdf>>. Acesso em: 06 dez. 2018.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **World Energy Outlook: 2008**. Paris: IEA, 2008. 578 p.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. **Carbon Dioxide Capture and Storage**. New York: Cambridge University Press. 2005. Disponível em: <<https://www.ipcc.ch/report/carbon-dioxide-capture-and-storage/>>. Acesso em: 13 mai. 2019.

KARGARI, Ali; RAVANCHI, Maryam Takht. Carbon Dioxide: Capturing and Utilization. In: LIU, Guoxiang (Org.). **Greenhouse Gases: Capturing, Utilization and Reduction**. [S.l.]: Intech, 2012. cap. 1, p. 3-30.

KONDAVEETI, Sanath; ABU-REESH, Ibrahim M.; MOHANAKRISHNA, Gunda; BULUT, Metin; PANT, Deepak. Advanced Routes of Biological and Bio-electrocatalytic Carbon Dioxide (CO₂) Mitigation Toward Carbon Neutrality. **Frontiers in Energy Research**, [s. l.], 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.00094>>. Acesso em: 23 ago. 2021.

KALIYAN, N. et al. Applications of Carbon Dioxide in Food and Processing Industries: Current Status and Future Thrusts. In: AMERICAN SOCIETY OF AGRICULTURAL AND BIOLOGICAL ENGINEERS ANNUAL INTERNATIONAL MEETING, 2007, Minneapolis. **2007 Minneapolis, Minnesota, June 17-20, 2007** [...]. Minneapolis: [s. n.], 2007. Disponível em: <https://elibrary.asabe.org/techpapers.asp?confid=min2007>. Acesso em: 20 mai. 2019.

LONG, Nguyen Van Duc; LEE, Jintae; KOO, Kee-Kahb; LUIS, Patricia; LEE, Moonyong. Recent Progress and Novel Applications in Enzymatic Conversion of Carbon Dioxide. **Energies**, [s. l.], v. 10, 2017. DOI doi:10.3390/en10040473. Disponível em:

<<https://pdfs.semanticscholar.org/edff/5865c30a8f1b506ccb887672c9b814e35dec.pdf>>

Acesso em: 23 ago. 2021.

MADIGAN, Michael T. et al. **Microbiologia de Brock**. 14. ed. Porto Alegre: Artmed, 2016. 1005 p.

MAJUMDER, Myisha. **These companies are seeking to turn carbon into value**. [S. l.], 11 jan. 2021. Disponível em: <<https://www.greenbiz.com/article/these-companies-are-seeking-turn-carbon-value>>. Acesso em: 3 ago. 2021.

MAYERHOFF, Zea Duque Vieira Luna. Uma Análise Sobre os Estudos de Prospecção Tecnológica. Cadernos de Prospecção, S/L, v. 1, n. 1, p. 7-9, 2008.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Acordo de Paris**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/clima/convencao-das-nacoes-unidas/acordo-de-paris>>. Acesso em: 06 dez. 2018.

MOURA, Júlia. Apple ultrapassa Saudi Aramco e volta a ser empresa mais valiosa do mundo. Folha de São Paulo, [S. l.], 11 jul. 2020. Disponível em: <https://www1.folha.uol.com.br/mercado/2020/07/apple-ultrapassa-saudi-aramco-e-volta-a-ser-empresa-mais-valiosa-do-mundo.shtml>. Acesso em: 10 out. 2021.

MÜLLER, Thomas E.; LEITNER, Walter. **CO₂ Chemistry**. Beilstein Journal of Organic Chemistry. v. 11. p. 675-677.

PATENT INSPIRATION. Disponível em: <<https://patentinspiration.com>>. Acesso em:

PERRY, Robert H.; GREEN, Don W.; MALONEY, James O. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 7. ed. Caledonia: McGraw-Hill, 1997. 2471 p.

ROSSER, Simon J. **The A-Z of Global Warming**. 1. ed. Cardiff: Schmal World Publishing, 2008. 241 p.

SANCHES, Marina. **O que representa Trump cumprir promessa e tirar EUA do Acordo de Paris**. BBC News Brasil. 2019.

<<https://www.bbc.com/portuguese/internacional-50298142>>. Acesso em: 11 mai.2021.

SANTOS, Marcos de M. et al. **Prospecção de tecnologias de futuro: métodos, técnicas e abordagens**. Parcerias Estratégicas. v. 9. n. 19. p. 189-230. 2004.

SANDALOW, David; AINES, Roger; FRIEDMANN, Julio; MCCORMICK, Colin; MCCOY, Sean. **Carbon Dioxide Utilization (CO2U): ICEF Roadmap 2.0**. [S. l.], novembro 2017. Disponível em:

<https://www.icef.go.jp/platform/upload/CO2U_Roadmap_ICEF2017.pdf>. Acesso em: 13 ago. 2021.

SCOPUS. **What does "Relevance" mean in Scopus?** [s.l.] 29 jul.2021. Disponível em: <https://service-elsevier-com.ez29.periodicos.capes.gov.br/app/answers/detail/a_id/14182/c/10546/supporthub/scopus/kw/relevance/>. Acesso em: 30 ago. 2021.

SCOTT, Michon; LINDSEY, Rebecca. **Which emits more carbon dioxide: volcanoes or human activities?** NOAA Climate.gov.[s.l]: 2016. Disponível em: <<https://www.climate.gov/news-features/climate-qa/which-emits-more-carbon-dioxide-volcanoes-or-human-activities>>. Acesso em: 09 dez. 2018.

SINOPEC. Disponível em: < <http://www.sinopecgroup.com/group/en/>>. Acesso em 08 out. 2021.

SOLOMON, S. et al. **Climate Change 2007: The Physical Science Basis**. Cambridge: Cambridge University, 2007. 996 p. The Fourth Assessment Report (AR4) of the United Nations Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC).

SONG, Chunshan. CO₂ Conversion and Utilization: an Overview. In: SONG, Chunshan; GAFFNEY, Anne M.; FUJIMOTO, Kaoru. **CO₂ Conversion and Utilization**. Washington: Oxford University Press, 2002. p. 2-30.

STYRING, P; JANSEN, D. **Carbon Capture and Utilisation in the green economy:** Using CO₂ to manufacture fuel, chemicals and materials. [S.l.]: The Centre for Low Carbon Futures 2011, 2011. 68 p. Public report 501. ISBN: 978-0-9572588-1-5.

SWAIN, Frank. **The device that reverses CO₂ emissions:** Cooling the planet by filtering excess carbon dioxide out of the air on an industrial scale would require a new, massive global industry – what would it need to work?. [S. l.], 11 mar. 2021. Disponível em: <<https://www.bbc.com/future/article/20210310-the-trillion-dollar-plan-to-capture-co2>>. Acesso em: 12 ago. 2021.

THE CARBON UTILIZATION ALLIANCE. **The Carbon Utilization Alliance.** [S. l.], [202-]. Disponível em: <<https://www.cua.earth/>>. Acesso em: 11 ago. 2021.

THE NATIONAL ACADEMIES OF SCIENCES ENGINEERING AND MEDICINE. **Gaseous Waste Streams utilization:** Status and Research Needs. Washington: The National Academic Press, 2019. 240 p. DOI: <https://doi.org/10.17226/25232>. Disponível em: <<https://www.nap.edu/read/25232/chapter/1>>. Acesso em: 9 ago. 2021.

TOPHAM, S. et al. Carbon Dioxide. In: WILEY-VCH. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.** Weinheim: WILEY-VCH, 2014.

UNITED NATIONS CLIMATE CHANGE. **Kyoto Protocol Introduction.** Disponível em: <<https://unfccc.int/process/the-kyoto-protocol>>. Acesso em: 29 jul. 2018.

U.S MISSION BRAZIL. **EUA voltam oficialmente ao Acordo de Paris.** Embaixada e Consulados dos EUA no Brasil. 2021. Disponível em: <<https://br.usembassy.gov/pt/eua-voltam-oficialmente-ao-acordo-de-paris/>>. Acesso em: 11 mai.2021.

WOO, Han Min. Metabolic pathway rewiring in engineered cyanobacteria for solar-to-chemical and solar-to-fuel production from CO₂. **Bioengineered**, [s. l.], v. 9, p. 2-5, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/21655979.2017.1317572>>. Acesso em: 23 ago. 2021.

ZIMMERMAN, Arno; KANT, Marvin. **The Business Side of Innovative CO₂ utilisation:** Report 2015 for the wider public. 2015. Disponível em: <<http://enco2re.climate-kic.org/downloads/>>. Acesso em: 29 jul. 2019.